Die Naturwissenschaften

Wochenschrift für die Fortschritte der reinen und der angewandten Naturwissenschaft

herausgegeben von

ARNOLD BERLINER

Unter besonderer Mitwirkung von **H. BRAUS** in Würzburg

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9.

Heft 43. (Seite 865—880.) **26. Oktober 1923.** **Elfter Jahrgang**

INHALT:

Die Form der Stoffe im chemischen Vorgang. Von *V. Kohlschütter, Bern.* S. 865.

Zuschriften und vorläufige Mitteilungen:

Zur Quantentheorie der Dispersion. Von *A. Smekal, Wien.* S. 873.

Zur Theorie des Phänomens der Blutkörperchensenkung. Von *Edgar Wöhlisch, Kiel.* S. 875.

Botanische Mitteilungen. S. 876—878.

Über Vererbung und Fertilität bei Heterostylie. Die Abweichungen vom mechanischen Zahlenverhältnis der Lang- und Kurzgriffel bei heterostylen Pflanzen. Der Ambrosiapilz der Termiten. Ein Mutualismus zwischen subterranen Copepoden und Schwefelbakterien. Periodische Blütenbildung bei Orchideen. Die neue Flora von Krakatau. Neue Mittel zum Frühtreiben. Frühtreiben durch Quetschen. Zur Elektrophysiologie der Berberisblüte.

Astronomische Mitteilungen. S. 878.

Bemerkungen zur Aufnahme von funkentelegraphischen Zeitsignalen. Die Sterntemperaturen (mit 2 Abbildungen).

Berichtigungen. S. 880.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

Demnächst erscheint der **zweite Band** von

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Umfang etwa 16 Bogen mit 38 Abbildungen, Lexikonformat

Inhaltsübersicht:

Die Bewegungen der Fixsterne. Von Dr. J. Hopmann, Bonn.
Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung. Von Dr. G. Schnauder, Potsdam.
Das Milchstraßensystem. (Mit 1 Abbildung.) Von Professor Dr. A. Kopff, Heidelberg.
Die Polhöhenschwankungen. (Mit 1 Abbildung.) Von Professor Dr. B. Wanach, Potsdam.
Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen. (Mit 2 Abbildungen.) Von Professor Dr. F. Henning, Berlin-Lichterfelde.
Neuere Erfahrungen über quantenhaften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen. (Mit 1 Abbildung.) Von Professor Dr. J. Franck, Göttingen.
Magnetismus und Atombau. (Mit 3 Abbildungen.) Von Professor Dr. Walter Gerlach, Frankfurt a. M.
Fortschritte beim Zeemaneffekt. (Mit 2 Abbildungen.) Von Professor Dr. Alfred Landé, Tübingen.
Über das Element 72 (Hafnium). (Mit 3 Abbildungen.) Von Professor Dr. Fritz Paneth, Berlin.
Kaltreckung und Verfestigung. (Mit 25 Abbildungen.) Von Dr. G. Masing und Dr. M. Polanyi, Berlin.

Die „Bezieher der Naturwissenschaften" erhalten diesen Band ebenfalls zu einem Vorzugspreis, wie den 1. Band.

Die Naturwissenschaften

erscheinen in wöchentlichen Heften und können durch den Buchhandel, die Post oder auch von der Verlagsbuchhandlung bezogen werden.

Monatlicher Bezugspreis:

Für das Inland 2,50 Goldmark, zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages.

Einzelnummer 0,80 Goldmark.

Für das Ausland vierteljährlich 1,80 Dollar, zahlbar zum Gegenwert in der betreffenden Landeswährung, sofern sie stabil ist, oder in Dollar, englischen Pfunden, schweizer Franken, holländischen Gulden.

Manuskripte, Bücher usw. an

Die Naturwissenschaften, Berlin W 9, Linkstr. 23-24

erbeten.

Preis der Inland-Anzeigen: 1/1 S. 90 Goldmark, Millimeter-Zeile 0,20 Goldmark. Zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages der Zahlung.

Für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. — Bei Wiederholungen Nachlaß.

Ausland-Anzeigenpreise werden auf direkte Anfrage mitgeteilt.

Klischee-Rücksendungen erfolgen zu Lasten des Inserenten.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24.

Fernsprecher Amt Kurfürst 6050-53. Telegrammadr.: Springerbuch. Reichsbank-Giro-Konto. — Deutsche Bank Berlin. Depositen-Kasse C.

Postscheck-Konten { für Bezug von Zeitschriften: Berlin Nr. 201 20 Julius Springer, für Anzeigen, Beilagen und Bücherbezug: Berlin Nr. 118935 Julius Springer.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

LUNGE-BERL

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachleute herausgegeben von

Ing.-Chem. **Dr. E. Berl,**

Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Darmstadt

Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage

In 4 Bänden.

Erster Band: 1921. Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis (XXXII, 1100 S.), gebunden 35 Goldmark / 9 Dollar.
Zweiter Band: 1922. Mit 313 in den Text gedruckten Figuren (XLIV, 1412 S.), geb. 45 Goldmark / 12 Dollar.
Dritter Band: 1923. Mit 235 in den Text gedruckten Figuren (XXXI, 1362 S.), geb. 42 Goldmark / 11 Dollar.
Vierter Band: In Vorbereitung.

Inhaltsübersicht:

Erster Band:

Allgemeiner Teil. Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Technische Gasanalyse.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Mikrochemische Arbeitsmethoden.** Von Dr. U. F. Blumer, Zürich. — **Elektroanalyse.** Von Prof. Dr.-Ing. W. Moldenhauer, Darmstadt. — **Feste und flüssige Brennstoffe.** Von Dr. D. Aufhäuser, Hamburg. — **Die Prüfung des Wassers für Kesselspeisung und andere technische Zwecke.** Von Dipl.-Ing. A. Zschimmer, München. — **Trink- und Brauchwasser.** — Von Prof. Dr. L. W. Winkler, Budapest. — **Abwässer.** Von Prof. Dr. E. Haselhoff, Cassel. — **Die Luft.** Von Prof. Dr. K. B. Lehmann, Würzburg. — **Fabrikation der schwefligen Säure, Salpetersäure und Schwefelsäure.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Sulfat- und Salzsäurefabrikation.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Fabrikation der Soda.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Die Industrie des Chlors.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Verflüssigte und komprimierte Gase.** Von Prof. Dr. Ernst Berl, Darmstadt. — **Kalisalze.** Von L. Tietjens, Berlin.

Zweiter Band:

Metallographische Untersuchungsverfahren. Von Geheimrat Prof. E. Heyn, Charlottenburg. — **Elektroanalytische Bestimmungsmethoden.** Von Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Moldenhauer, Darmstadt. — **Technische Spektralanalyse.** Von Dr.-Ing. L. C. Glaser. — **Eisen.** Von Prof. Dr. P. Aulich. **Metalle außer Eisen, Metallsalze.** Von Geh. Bergrat Dr. O. Pufahl, Berlin. — **Tonerdepräparate.** Von Prof. Dr. E. Berl, Darmstadt. — **Die Untersuchung der Tone.** Von Ing.-Keramiker H. Ludwig in Friedrichsfeld i. B. — **Die Untersuchung von Tonwaren und Porzellan.** Von Ing.-Keramiker Herbert Ludwig in Friedrichsfeld i. B. — **Die Mörtelindustrie.** Von Geh. Regierungsrat Prof. Dr.-Ing. e. h. Max Gary, Berlin-Dahlem. — **Glas.** Von Dr.-Ing. L. Springer, Glashüttenchemiker in Zwiesel (Bayern). — **Methoden der quantitativen Analyse des Emails und der Emailrohmaterialien.** Nach R. D. Landrums, „Methods of Analysis for Enamel and Enamel raw Materials", deutsch bearbeitet und ergänzt von Dr. J. Grünwald, Wien. — **Calciumcarbid und Acetylen.** Von Prof. Ing. Dr. Berl, Darmstadt. — **Cyanverbindungen.** Von Dr. W. Bertelsmann, Chemiker der Berliner Gaswerke. — **Boden.** Von Prof. Dr. E. Haselhoff, Vorsteher der Landwirschaftlichen Versuchsstation in Harleshausen (Cassel). — **Künstliche Düngemittel.** Von Prof. Dr. O. Böttcher †. Neubearbeitet von Prof. Dr. Barnstein. — **Futterstoffe.** Von Prof. Dr. Barnstein, Leipzig-Möckern. — **Sprengstoffe und Zündwaren.** Von Prof. Dr. H. Kast, Regierungsrat und Mitglied der Chem.-Techn. Reichsanstalt.

Dritter Band:

Gasfabrikation, Ammoniak. Von Dr. Otto Pfeiffer, Direktor der städtischen Gas- und Wasserwerke, Magdeburg. — **Die Industrie des Steinkohlenteers.** Von Heinrich Mallison, Prokurist der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin. — **Braunkohlenteerindustrie.** Von Prof. Dr. Ed. Graefe, Dresden. — **Mineralöle** (Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Gas-, Heiz-, Treiböle usw., Paraffin, Asphalt u. dgl.). Von Prof. Dr. D. Holde, gemeinschaftlich mit Dr. G. Meyerheim. — **Fette und Wachse.** Von Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der Georg Schicht A.-G., Aussig. — **Erzeugnisse der Fettindustrie.** Von Dr. Ad. Grün, Chefchemiker der Georg Schicht A.-G., Aussig. — **Die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.** Von Dr. Karl Dietrich †. Helfenberg, Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. E. Dietrich. — **Drogen und galenische Präparate.** Von Dr. Karl Dieterich †, Helfenberg, Direktor. — **Aetherische Oele.** Von Dr. E. Gildemeister in Miltitz bei Leipzig. — **Chemische Präparate.** Von Dr. J. Messner und Dr. F. Stadlmayer, Chemiker im Hause E. Merck Darmstadt. — **Die Weinsäure-Industrie.** Von Dr.-Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim. — **Die Citronensäure-Fabrikation.** Von Dr.-Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim. — **Die Milchsäure-Industrie.** Von Dr.-Ing. W. Klapproth, Nieder-Ingelheim. — **Kautschuk und Kautschukwaren.** Von Dr. F. Frank und Dr. E. Marckwald in Berlin. — **Mechanisch-technologische Prüfung von vulkanisierten Gummiwaren.** Von Prof. K. Memmler in Berlin-Dahlem. **Kolloidchemische Untersuchungsmethoden.** Von Privatdozent Dr. W. Bachmann, Göttingen.

Für das Inland: Goldmark zahlbar nach dem amtlichen Dollarkurs des Vortages. Für das Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung, sofern sie stabil ist, oder in Dollar, engl. Pfund, Schweizer Franken, holl. Gulden.

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Elfter Jahrgang. **26. Oktober 1923.** **Heft 43.**

Die Form der Stoffe im chemischen Vorgang[1]).

Von V. Kohlschütter, Bern.

I.

Jedem experimentierenden Chemiker ist die Tatsache geläufig, daß ein und derselbe feste Stoff je nach seiner Herstellungsweise auffällig verschiedene Formen annehmen kann. Von solchen Formen lassen sich die einen nicht in die anderen überführen, sondern lediglich Art und Bedingungen des Vorgangs, der zu ihnen führt, drücken einer jeden ihre Eigenart auf: ein bestimmter Bildungsprozeß liefert eine bestimmte „Bildungsform". — Anderseits greift die Form u. U. entscheidend in den Verlauf chemischer Vorgänge ein: Die gleiche Stoffart verhält sich in verschiedenen Formen verschieden; die Verwendbarkeit eines Stoffes für bestimmte chemische Zwecke ist vielfach an eine bestimmte Form gebunden; die einzelne Form erscheint daher häufig als ein chemisches Individuum.

Diese zweifache Erfahrung rechtfertigt es, *die Form der Stoffe im chemischen Vorgang* zum Gegenstand einer Betrachtung zu machen, und zwar in doppelter Richtung: als *sein Ergebnis* und als *Ursache von Erscheinungen, die von ihr ausgehen.*

Die Unterschiede der Formen, um die es sich handelt, sind im allgemeinen nicht in einer chemischen Isomerie zu suchen, wenn auch Molekularverschiedenheiten nicht ausgeschlossen sind; noch weniger sind sie auf Polymorphie zurückzuführen, denn verschiedene Bildungsformen treten als identische Phasen in das heterogene Gleichgewicht ein. Ihr Wesen liegt vielmehr in der Art, wie eine gegebene Masse Materie den Raum erfüllt, wie sie zerteilt und wieder zum Körper zusammengefaßt ist. Da sie aber durch bestimmte chemische oder physikalisch-chemische Maßnahmen hervorgerufen werden und durch solche — und nur durch solche! — reproduzierbar sind, haben sie auch unter chemischem Gesichtspunkt als „natürliche Formen" zu gelten.

Hiermit ist ihre Betrachtungsweise vorgezeichnet. Jede natürliche Form eines einheitlichen Stoffes muß als tatsächliches Erzeugnis ihres Bildungsvorganges gewertet werden; sie gehört zur Reaktion selbst, ähnlich etwa wie die Gleichgewichtskonzentration, mit der ein Vorgang abschließt, und ist der Inbegriff der Auswirkungen aller Umstände, die in ihrem Bildungsvorgang mitsprechen.

[1]) Vortrag beim Stiftungsfest der Chemischen Gesellschaft Freiburg i. B.

Eine solche genetische Auffassung bestimmt zugleich die Art ihres Studiums.

Die *klassische Chemie*, als Lehre von der Zusammensetzung und Konstitution der Stoffe, betrachtet den einheitlichen Körper unabhängig von seiner Form; ihre Formulierungen enthalten nichts über den Zustand, in dem der Stoff auftritt.

Auch die *Kristallographie*, die speziell den geformten Stoff zum Gegenstand hat, bietet nicht die Mittel, einen großen Teil natürlicher Formen irgendwie ausreichend zu beschreiben, denn für das, was sich als spezifische Form der Beobachtung aufdrängt, ist meist viel charakteristischer als die An- oder Abwesenheit bestimmter Elementarkörper, die durch die Röntgenspektroskopie nachgewiesen werden, der Zusammenschluß der Materie außerhalb bzw. über den Raumgitterverbänden.

Beide Zweige sind aber natürlich Fußpunkte jeder morphologischen Betrachtung; denn nicht nur muß man in jedem Fall wissen, mit welcher Art von Materie man es in einem Objekt von besonderer natürlicher Form zu tun hat, sondern man muß auch die rein chemischen Umstände kennen, in deren Gefolge seine Bildung und Umwandlung eintritt, und sich klar werden, an welche Seiten seiner chemischen und kristallographischen Natur morphologische Erscheinungen anknüpfen können. Da jedoch jede Form ihre Entstehung bestimmten Vorgängen verdankt, haben wir uns vor allem an die *physikalische Chemie* zu halten, das eigentliche Feld für die Erforschung von Vorgängen in stofflichen Systemen, denn sie nimmt ja auch schon den einheitlichen chemischen Körper nur als den Endzustand, mit dem ein reagierendes System zur vorläufigen oder endgültigen Ruhe gelangt.

So kommen wir dazu, in einem bestimmt geformten Reaktionsprodukt *die Verkörperung einer Entwicklung* zu sehen, die nicht verstanden wird, wenn man es nur chemisch- und physikalisch-anatomisch untersucht; eine Art Physiologie der Form muß die deskriptive Morphologie ergänzen und ihr zur Basis dienen.

Damit sind bestimmte Aufgaben gestellt: Es gilt, die formbestimmenden Umstände in den Bildungsvorgängen zu ermitteln und nach ihrer Wirkungsweise festzulegen; weiter die charakteristischen Züge einer Form zu bezeichnen und als Auswirkung der einzelnen Faktoren im Entstehungsprozeß zu erkennen; schließlich die

Eigenschaften und das Verhalten der Produkte als Folge solcher Formelemente zu verstehen.

Ihre Grundlagen hat die Morphologie in diesem Sinne außer in der Kenntnis der rein chemischen und kristallographischen Tatsachen in der Kinetik zunächst der molekularen Vorgänge und weiterhin der Phasenbildungen mit allen Weiterungen, die sich aus deren Betrachtung ergeben, insbesondere auch den kapillarchemischen Erscheinungen. Sie stützt sich demgemäß auf die Zusammenfassungen von Erkenntnissen, die in diesen Richtungen in der Kolloidchemie, der Lehre von den erstarrenden Schmelzen und verwandten Wissensgebieten vorliegen.

Diesen Zweigen gegenüber sind Forschungen, wie sie hier ins Auge gefaßt werden, *angewandte* physikalische Chemie. Denn während jene auf Verallgemeinerungen und Gesetze ausgehen, beschäftigen sich diese vielfach mit etwas Einmaligem, das sich in ganz gleicher Weise vielleicht nicht in einem zweiten Falle wiederholt.

Morphologische Fragen aber gehen die eigentliche Chemie an, weil eben nicht nur die chemischen Reaktionen die Form der Stoffe bestimmen, sondern auch diese auf jene zurückwirken. *Die Aufgabe ist daher, die physikalisch-chemische Morphologie mit der präparativen Chemie zu verflechten,* und es ist ihr einige Bedeutung beizumessen, weil das Verständnis der natürlichen Formenwelt eine Arbeit dieser Art voraussetzt, und weil auch die technische Stofferzeugung und -beherrschung den Einblick in den engen Zusammenhang chemischer und morphologischer Umstände fordert.

Alles dies wurde hervorgehoben, um das Problem ins Licht zu rücken. Und noch ein Wort über die Methode, nach der in diesem Gebiete vorzugehen ist, muß gesagt werden. Man kann an die Vorgänge streng systematisch nach der Weise der physikalischen Chemie herantreten, die einzelnen formbestimmenden Faktoren in ihrer Wirkung verfolgen, und allgemeingültige Gesetze suchen. Aber wo solche Beziehungen übersichtlich sind, befinden wir uns meist noch weit entfernt von den Erscheinungen der Wirklichkeit; die gleichzeitige Berücksichtigung mehrerer Umstände dagegen führt sehr schnell zu höchst verwickelten Systemen. Daher ist es häufig vorzuziehen, die Aufklärung einzelner markanter Beispiele zu versuchen. Hierdurch wird allein schon etwas für die Chemie geleistet, denn es werden Objekte, die vorwiegend ihrer Form wegen als etwas Besonderes erscheinen, rationell beschrieben. Zugleich aber liefert die Auflösung der für einen Fall charakteristischen Verknotung verschiedenartiger Faktoren Fäden in die Hand, die nun ihrerseits in anderen Verschlingungen verfolgbar sind. Damit gewinnt die einzelne Form doch noch wieder allgemeine Bedeutung: sie zeigt, was überhaupt möglich ist, und wird so zum Paradigma, das zum Verständnis anderer Fälle und zur Entwicklung umfassenderer Vorstellungen verhilft; es fällt ihr eine Rolle zu, wie sie in der Konstitutionschemie etwa der Indigo und andere Körper gespielt haben.

Auch diese Untersuchungsart bringt den Gegenstand in die Sphäre der Chemie. Sie erklärt zugleich, warum hier in der Hauptsache eine Reihe von Einzelfällen behandelt wird. Der Zusammenhang zwischen ihnen ergibt sich an Hand gewisser Prinzipien allgemeiner Art. Wenn zwischen verschiedenen Objekten sich dann immer wieder Berührungspunkte ergeben, so ist dies wohl ein Zeichen dafür, daß Grundsätzliches erfaßt wurde.

Zu jenen einfachen Leitgedanken gehört der, daß die natürlichen Formen zustande kommen durch Verdichtung aus den molekularen Zerteilungen, die im Gas, der Lösung, der Schmelze vorliegen. Der normale Endzustand für eine solche Verdichtung ist die vollständige Einordnung des Stoffes im Raumgitter, also der einheitliche Kristall. Beide Zustände entsprechen Extremen des Energieinhalts, denn in der molekularen Aufteilung befindet sich die Materie auf dem höchsten, im Kristall auf dem tiefsten Energieniveau. Wenn letzteres bei der Formung des Stoffes nicht erreicht wird, so müssen Widerstände an der Arbeit sein. Daher ist den Wirkungen nachzugehen, die in den Verdichtungsvorgang eingreifen, den Kristallisationsprozeß verzögern, stören, unterdrücken. Damit wird die Frage nach den Bildungsbedingungen gewissermaßen umgekehrt: wir fragen nicht, was eine bestimmte natürliche Form schafft, sondern, was den Stoff u. U. hindert, seine normale Form als Kristall anzunehmen. Tatsächlich sind die natürlichen Formen zum größten Teil Kompromisse zwischen dem Kristallisationsvermögen und dessen Störungen, und hier liegt auch bereits eine der Ursachen für das unterschiedliche chemische Verhalten verschiedener Formen, denn dieses muß ja der Energiestufe entsprechen, auf der der Stoff bei seiner Verdichtung angelangt ist, wenn auch die Wirkung der Form sich hierin nicht erschöpft.

Solche Störungen, die spezielle Bildungsformen als Abweichungen vom normalen Kristall geben, sind schon die *Wachstumsbeeinflussungen* einzelner Kristalle, die durch bestimmte „Lösungsgenossen" hervorgerufen werden. Wenn Chlornatrium aus einer Lösung, die z. B. Harnstoff enthält, in Cuboktaedern kristallisiert, so wird die einfachste Form, der Würfel, durch Anbringung weiterer Flächen kompliziert. Der Einfluß der Fremdstoffe geht dahin, daß schnellwachsende Flächen in langsamwachsende verwandelt werden, und setzt an der nach den Richtungen verschiedenen Verteilung der Kristallbestandteile in einer Gitterebene an. Er ist von besonderem Interesse, weil in ihm ein sehr unmittelbarer chemischer Störungseffekt vorliegt, doch soll die Betrachtung auf Gebilde beschränkt bleiben, die erst durch *Vereinigung einer größeren Zahl von Individuen* zu typischen Formen werden — wo also *die Zerteilung des Stoffes und*

seine Zusammenfassung zum Körper, somit die Art der Raumerfüllung und nicht die Gestalt eines einzelnen Körpers mit seiner äußeren Umgrenzung das Bezeichnende ist.

II.

An einigen Objekten dieser Art sollen zunächst bestimmte *formgebende Faktoren* und ihre Auswirkungsweise, die bei allen Bildungsvorgängen zu berücksichtigen sind, veranschaulicht werden.

Ich wähle dazu Fälle, die mir bei eigenen Untersuchungen eine Orientierung gegeben haben[2]), obwohl auch sonstige Beispiele leicht beizubringen wären.

Bekanntlich ist die Phasenbildung als rein physikalischer Vorgang von zwei Größen beherrscht: der Zahl der Kerne, die sich in einer homogenen Phase bilden und der Geschwindigkeit, mit der solche Kerne zu größeren Phasenteilchen heranwachsen. Beide hängen von der Natur der Stoffe und den äußeren Bedingungen ab, namentlich der Übersättigung der homogenen Phase, an deren Stelle bei chemischer Stoffbildung die Reaktionsgeschwindigkeit tritt. Ebenso bekannt ist, daß die Ausbildung der neuen Phase vom Verhältnis der Kernbildung zum Wachstum bestimmt wird und Beeinflussungen der Form besonders aus der Verschiebung ihres Verhältnisses folgen.

Geht man von der *Formbildung aus dem gasförmigen Zustand* in ihrer einfachsten Gestalt, der Dampfverdichtung, also einer rein physikalischen Zustandsänderung, aus, so ist hier bestimmend für die Form zunächst die *Unterkühlung*, denn sie bedingt den *Übersättigungsgrad* und die *Schnelligkeit der Verdichtung*. Je kleiner beide sind, desto leichter werden große Kristalle erhalten. Für die Wirkung entgegengesetzter Bedingungen wurde ein reichhaltiges Anschauungsmaterial gewonnen, indem Metalle im Lichtbogen verdampft und unter gleichzeitiger Oxydation in einem größeren Luftvolumen rasch verdichtet wurden[3]). Die dann als Rauch entstehenden Oxyde sind so feinteilig, daß sie nur durch elektrische Niederschlagung erfaßt werden können. Ihr Zerteilungszustand bleibt dabei erhalten und man bekommt sie in einer Form, die als ein einfaches *Haufwerk* äußerst feiner, nur locker zu größeren Körnchen zusammengefaßter Teilchen zu charakterisieren ist, wie daraus hervorgeht, daß die Produkte sich — geeignete Stoffart vorausgesetzt — spielend zu kolloiden Lösungen zerteilen lassen.

So einfach scheinbar der Übergang Dampf→Fest ist, so geht doch auch bei ihm schon ein Einfluß auf die Bildungsform von dem *Medium* aus, in welchem er erfolgt. Bei gleichem Temperatursprung bestimmt die Art des unbeteiligten Gases sowie sein Druck den Zerteilungszustand der Produkte. Das schwerere Gas bewirkt eine feinere Zerteilung als das leichtere, und in derselben Richtung wirkt Druckerhöhung beim gleichen Gas[4]). Der Effekt ist auf die innere Reibung des Mediums zurückzuführen, die molekulartheoretisch von der freien Weglänge der Molekeln abhängt, und wird vorstellbar, wenn man dafür die Stöße der Gasmolekeln verantwortlich macht, die — so wie sie die Brownsche Bewegung schwebender Teilchen verursacht — die Vereinigung kleinerer Teilchen zu größeren erschwert. Wie empfindlich ein sich verdichtender Stoff auf Einflüsse des Mediums reagiert, trat bei andersartigen Versuchen hervor[5]).

Wenn in stark verdünnten Gasen Atomstrahlen auf ein Metall treffen, veranlassen sie durch ihren Aufprall die Ausschleuderung von Metallatomen, die sich nach Verlust ihrer vom stoßenden Atom übernommenen kinetischen Energie im Gasmedium zu Teilchen vereinigen und als disperse Häute auffangbar sind. Der Dispersitätsgrad solcher Niederschläge läßt sich an ihrer noch nicht dem kompakten Zustand entsprechenden Leitfähigkeit und der spontanen Änderung beurteilen, die diese mit der Zeit erfährt. So ergibt sich, daß z. B. in Argon wesentlich dispersere Gebilde entstehen als im Wasserstoff. Offenbar behindern Adsorptionsschichten aus dem Füllgas das Metall zunächst am Zusammenschluß zu Kristallen und halten seine Teilchen getrennt.

In der hernach beobachteten allmählichen Annäherung an den metallischen Zustand tritt ein weiterer allgemeiner formbestimmender Faktor in die Erscheinung: die *Tendenz zur Teilchenvergrößerung*, die sich in verschiedener Weise betätigen kann.

Bei unmittelbarer Berührung feinster Teilchen sucht das Kraftfeld, das in nächster Umgebung eines Kristalls besteht, Atome anderer Kriställchen dem Raumgitterverbande einzugliedern und verursacht eine unmittelbare „Sammelkristallisation".

Vorstufen einer solchen sind vielleicht in der eigentümlichen Fadenbildung zu sehen (die z. B. bei Zinkoxydrauch so charakteristisch auftritt), indem Teilchen von kolloiden Dimensionen bereits vektoriell orientiert, aber noch nicht dem einheitlichen Gitter einverleibt sind, das sie bei hinreichender molekularer Beweglichkeit aufnehmen würde.

Bei sehr kleinen Teilchen oder unterkühlten Tropfen können weiter *Oberflächenkräfte* die Vergrößerung entweder unmittelbar oder durch Erhöhung des Dampfdrucks der kleineren Teilchen herbeiführen, so daß das Wachsen auf dem Umwege über den Gaszustand erfolgt.

Auch rein *chemische Molekularvergrößerungen* werden u. U. die Grundlage für Formänderungen in diesem Sinne und damit für die Entstehung verschiedener Bildungsformen abgeben. Ein Beispiel liegt wahrscheinlich bei den auffällig wechselnden Formen vor, mit denen *der rote Phosphor* auftritt. Ich ziehe es hier auch deswegen heran,

[2]) Auf solche beziehen sich die ohne Autornamen gegebenen Literaturhinweise.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 27, 225, 1921.
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie *18*, 837, 1912.
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie *18*, 373, 1912.

weil neuerdings das Verhältnis von P_{rot} und $P_{viol.}$ mehrfach diskutiert wurde (*Marckwald, Stock*), ohne daß dabei Bildungsweisen von P_{rot} genügend berücksichtigt wurden, die es m. E. ausschließen, ihn als einfaches und einheitliches Polymerisationsprodukt anzusprechen.

P_{rot} entsteht aus P_4-Dampf bei gewöhnlicher Temperatur sowohl durch Glimmentladung[6]) als auch durch vorsichtige Oxydation mit Sauerstoff von sehr kleinem Druck[7]). Der Mechanismus kann nur der sein, daß primär eine Aufspaltung von P_4-Molekeln und eine Vereinigung der Spaltungsstücke untereinander oder mit ungespaltenen P_4-Molekeln zu den Molekeln des roten Phosphors stattfindet. Dessen Verdichtung zu Teilchen wird von der anwesenden Gasart rein physikalisch in der vorher geschilderten Weise beeinflußt; aber das Medium muß auch auf die Reaktion $x\,P_4 + x\,P_2 \rightarrow (P_4)_x \cdot (P_2)_y$ oder $x\,P_2 \rightarrow (P_2)_x$ wirken und damit Einfluß auf die Molekulargröße haben, so daß hier chemische und rein morphologische Vorgänge eng ineinandergreifen zur Hervorrufung einer Reihe wechselnder Bildungsformen, an deren Ende der aus dem Schmelzfluß und auf andere Weise einheitlich kristallisiert erhältliche violette Phosphor stehen würde, wenn von weiteren Komplikationen abgesehen wird.

Die hier für Formungsvorgänge unter den extrem einfachen Verhältnissen in Gasphasen bezeichneten Faktoren machen sich im Prinzip mehr oder minder gleichartig auch bei Verdichtungen in anderen Medien geltend. Aus der gleichen Gold- oder Silberlösung werden mit verschiedenen Reagentien sehr verschiedene Metallfällungen erhalten, die dem Formtypus nach im wesentlichen wieder „Häufungsformen" sind, deren Unterschiede aber durch die verschiedene Entwicklung und Art der Zusammenlagerung der Einzelteilchen bedingt werden. Maßgebend ist zuerst die Natur des Fällungsmittels, d. h. sein Reduktionspotential und seine Wirkungsgeschwindigkeit; doch kommen Einflüsse des Mediums hinzu, insbesondere solche bestimmter Ionenarten, die auf die Keimbildung und das Teilchenwachstum wirken und kapillarchemischer bzw. kapillarelektrischer Natur sind.

Von diesen Objekten aus sind auch die Übergänge zu den kolloiden Zerteilungen ohne weiteres übersehbar, die hier ausdrücklich beiseitegestellt werden; bei ihnen gehört das Medium gewissermaßen mit zur Form, während die betrachteten Produkte auch getrennt von ihm etwas Spezifisches sind.

III.

Soweit die Formbildung einfach auf den Gesetzmäßigkeiten der Phasenbildung beruht, läßt sie sich nun noch unter einen andern Gesichtspunkt stellen, der zu einer gewissen Klassifikation führt und namentlich Prozesse abgrenzt, die besonders mannigfaltige und auffallende Produkte liefern und vor allem die Formungsvorgänge in der Natur beherrschen.

Die Kernbildung ist ein rein molekularkinetischer Vorgang, denn die Molekeln müssen in einer gewissen Zahl und Anordnung zusammentreffen, damit ein Kern entsteht; das Wachsen der Kerne aber ist an Phasengrenzen lokalisiert: Der Kern gliedert andere Molekeln an und kann nach der dreidimensionalen Gittersymmetrie fortwachsen. Solange die Keime gleichmäßig im Reaktionsraum verteilt sind, bleibt das Ganze eine *Raumreaktion*, deren Ergebnis „Häufungsformen" der früher gekennzeichneten Art sind. Zu ausgesprocheneren Bildungsformen, die schon in gewissem Sinne als „organisiert" betrachtet werden können, führt es, *wenn auch die Keimbildung örtlich gebunden ist*, m. a. W., wenn Molekeln auf ihrer ersten Verdichtungsstufe durch irgendwelche Bedingungen in bestimmte Lage zueinander gezwungen werden. Wenn fester Stoff aus einer chemischen Reaktion hervorgeht, heißt das, daß diese Reaktion selbst lokalisiert ist.

Solche Vorgänge kann man — lediglich um sie von andersartigen zu unterscheiden — „topochemische" nennen. Es gehören dazu zunächst viele Bildungsvorgänge fester Stoffe, weiterhin aber müssen zu ihnen Reaktionen gezählt werden, die an einem festen Stoff ansetzen, denn auch sie sind örtlich gebunden, und mit einer bestimmten Form sind bestimmte topochemische Bedingungen gegeben. Hier mündet der Gegenstand z. T. in die Kinetik heterogener Reaktionen aus, speziell die Reaktionsverzögerungen und -beschleunigungen auf morphologischer Grundlage, doch sollen hier vornehmlich einige Bedingungen und Folgen einer solchen Lokalisation bezüglich der Formentwicklung besprochen werden.

Der Übersichtlichkeit halber halten wir uns zunächst wieder an Vorgänge in Gasmedien.

Wenn verdünnte Metalldämpfe sich inmitten anderer Gase hinreichend langsam verdichten, so entstehen mitunter eigenartig *zerfaserte* oder *verzweigte Gebilde*. Sie sind der Ausdruck einer zerfahrenen, von ihrem Ziel — der Entwicklung eines einheitlichen Gitters — abgelenkten Kristallisation, weil die Ausscheidung zwar von einmal vorhandenen Keimen weitergeht, aber infolge der Störung durch das Medium immer neue Ansatzstellen erhält. Das Metall braucht dabei ursprünglich nicht als wirklicher Dampf vorhanden zu sein; es genügt der „Pseudogaszustand", der sich vorübergehend ausbilden muß, wenn ein an sich nicht gasförmiger Stoff aus gasförmigen Verbindungen chemisch abgeschieden wird. Auf diese Weise lassen sich durch Erhitzen des etwas flüchtigen Schwefelsilbers in Wasserstoff oder Sauerstoff die in der Natur als „Haar-" oder „Moos"silber anzutreffenden Formen nachahmen, oder eigentümliche Wachstumsformen von Kupfer durch Reduktion seiner flüchtigen Halogenide erzeugen[8]). Dieselben Reaktionen liefern, bei

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie *20*, 110, 1914.
[7]) Ber. D. Chem. Ges. *47*, 1088, 1914.
[8]) Liebigs Annalen *390*, 340, 1912.

höherer Dampfkonzentration rasch betrieben und etwa durch Erhitzung von außen an die Gefäßwandungen verlegt, zusammenhängende disperse Schichten aus feinsten Einzelteilchen, die ganz den Eindruck galvanischer Überzüge machen können und morphologisch tatsächlich das gleiche sind.

Damit kommen wir von selbst auf einen örtlich gebundenen Bildungsvorgang sehr typischer Art: die *elektrolytische Metallabscheidung*, bei der die ausschlaggebenden Verhältnisse recht übersichtlich und für die Stoffbildung aus Lösungen überhaupt aufschlußreich, zugleich aber von großer praktischer Bedeutung sind. Sie muß ja als ein Kristallisationsprozeß aufgefaßt werden, der sich von anderen nur dadurch unterscheidet, daß er an eine Fläche verlegt ist. Sein Ergebnis bestimmen daher, soweit Mechanismus und Bedingungen der Phasenbildung in Betracht kommen, dieselben Faktoren wie bei den vorher betrachteten Vorgängen: die Reaktionsgeschwindigkeit als Maß der Übersättigung, die nunmehr durch die Stromdichte gegeben ist, und die Beschaffenheit des Mediums, d. h. des Elektrolyten.

Spezifisch elektrochemische Faktoren, die vielleicht auch mitsprechen, sollen hier beiseite bleiben; dafür sei mehr Gewicht auf die stofflichen Einflüsse gelegt, um die Ergebnisse für chemische Erscheinungen auswertbar zu machen. Zu ihnen gehört zuerst die *Natur des Metalls*, besonders sein Kristallisationsvermögen, denn aus der Konkurrenz zwischen diesem und seinen Störungen gehen ja überhaupt die Bildungsformen hervor. Einzelne Metalle, z. B. Blei, besitzen eine ausgesprochene Neigung zur Bildung großer Kristalle; bei anderen ist die Fähigkeit zu kristallisieren an sich gering, wie bei den Metallen der Eisengruppe. Es handelt sich um eine individuelle Eigenschaft der Elemente, für die die Grundlage in der Atomstruktur vermutet werden kann; hier mag genügen, sie als Formungsfaktor hervorzuheben und festzustellen, daß einzelnen Atomarten eine besondere Empfindlichkeit, auf Störungen zu reagieren, eigen ist.

Zu letzteren zählt das schon von Haus aus nicht sehr kristallisationsfähige *Nickel*[9]). Es läßt sich die Ansicht begründen, daß das Auftreten dichter glatter Nickelniederschläge durch eine Wasserstoffbelegung der Kathode veranlaßt wird, die auch die Wasserstoffüberspannung an Nickelkathoden verursacht und den in ihr entstehenden Metallniederschlag in derselben Weise dispers hält, wie die Gasadsorptionshäute bei den früher erwähnten Metallschichten von der Atomstrahlenzerstäubung. Der hohe Dispersitätsgrad bedingt dann wie dort eine spontane Strukturänderung durch Sammelkristallisation, die sich in messend verfolgbaren Kontraktionen und schließlich dem charakteristischen Abblättern von Nickelniederschlägen *mechanisch* auswirkt.

Die so hervorgerufene Form zieht aber auch ein besonderes *chemisches* Verhalten nach sich, denn man kann auf sie die beträchtliche Erschwerung der Nickelabscheidung zurückführen, die sich in ihrer anomalen Polarisation äußert. Wie feinste Stoffzerteilung den Dampfdruck und die Löslichkeit erhöht, so vermehrt sie auch den elektrolytischen Lösungsdruck; das frisch abgeschiedene Metall greift also mit einem anderen Druck in das elektromotorische Gleichgewicht und damit die rein chemisch als Reduktionsvorgang zu betrachtende Ausscheidung ein. Das mechanische und elektrochemische Verhalten wird in gleichem Sinne durch Depolarisationswirkungen beeinflußt; beide stehen also jedenfalls in einem Zusammenhang, und man sieht an diesem Beispiele, wie sich chemische Erscheinungen mit morphologischen verketten können.

Von der Lösung, also vom Medium, geht bei der Metallfällung mitunter ein Einfluß auf die Abscheidungsform durch die vorhandenen Anionen aus. Sein Ansatzpunkt entspricht möglicherweise jener Wirkung von Lösungsgenossen auf das relative Wachstum einzelner Flächen, so daß er wie dort auf ein chemisches Moment zurückführen würde.

Eine andere Wirkung von Lösungsbestandteilen kehrt die *Adsorption* als formbestimmenden Umstand hervor. Die bekannte glatte Abscheidung des Silbers aus cyankalischer Lösung beruht darauf[10]), daß kolloides Silbercyanid, das im Gleichgewicht mit dem gelösten Komplexsalz steht, als Adsorptionsschicht auf der Kathode eine bestimmte Kernverteilung veranlaßt und das Kristallwachstum stört; in anderen Fällen übernehmen kolloide Hydrolysationsprodukte dieselbe Funktion[11]). Die kolloiden Stoffe gehören dem Elektrolyten von Natur an; sie sind oft nur in Spuren zugegen und verraten sich bisweilen überhaupt erst durch ihren Einfluß auf die Abscheidung, aber sie differenzieren diese höchst charakteristisch durch ihre von einer Salzlösung zur anderen wechselnde Beschaffenheit. Bezeichnend ist, daß sie nur bei Beginn der Metallablagerung, ja u. U. bloß vorher, vorhanden zu sein brauchen. Auf einer Elektrode, die mit einer solchen Adsorptionsschicht versehen ist, wächst ein Niederschlag auch in Lösungen, die sonst grobkristalline Formen geben, mit der typischen Form weiter, die er nur in jenen kolloidhaltigen Flüssigkeiten erhält, so daß gewissermaßen eine Vererbung der Form durch Vermittlung derartiger Schichten möglich ist.

Die allgemeine Bedeutung dieser Erscheinungen ist, daß mit ihnen natürlich bei jeder Abscheidung fester Produkte aus Lösung zu rechnen ist.

Eine örtliche Bindung der Stoffbildung aus Lösung, die durchaus den Bedingungen an Elektroden entspricht und deren Folgen für die Formentwicklung hat, kann auf mannigfaltige andere Art zustande kommen. Sie liegt vor, wenn an der

[9]) Zeitschr. f. Elektrochemie *24*, 300, 1918. — Helv. chim. acta *3*, 584, 1921; *4*, 821, 1921; *5*, 490, 573, 1922.

[10]) Zeitschr. f. Elektrochemie *19*, 181, 1913.

[11]) Zeitschr. f. Elektrochemie *19*, 172, 1913.

Grenzfläche eines festen Stoffes unter Verbrauch seiner Substanz neue feste Körper entstehen; es sind die Verhältnisse, die z. B. bei der Rost- und Patinabildung bestehen und die Variabilität ihrer Produkte erklären. — Auch dadurch kann eine stoffbildende Reaktion aus dem Raume an eine Phasengrenze verlegt werden, daß von den Reaktionskomponenten eine oder mehrere adsorbiert werden. Dies ist der Kern z. B. der Spiegelsilberbildung, bei der im übrigen ein kunstvoller chemisch-morphologischer Mechanismus die Reaktion bedingt[12]). — Weiter können Grenzflächen eine Stoffausscheidung an sich fesseln, indem sie die zu ihr führende Reaktion durch nicht näher zu bestimmende Kontaktwirkung oder wiederum unter Beteiligung mit ihrer Substanz beschleunigen[13]).

In allen diesen Fällen sind in letzter Linie die allgemeinen Faktoren der Phasenbildung für die Form ausschlaggebend; sie werden aber durch die topochemischen Umstände in Verbindung mit den rein chemischen Reaktionsbedingungen auf einen ganz bestimmten morphologischen Effekt abgestimmt, so daß die Form des Reaktionsproduktes in der Tat als ein Teil der Reaktion erscheint.

IV.

Von diesen Vorgängen in flüssigen Medien sei noch einmal zu einem solchen zurückgekehrt, bei dem aus der Gasphase in örtlich gebundener Reaktion typisch geformter Stoff entsteht; er schließt sich systematisch den vorausgehenden an, zeigt aber zugleich, wie die gewonnenen Gesichtspunkte und Erfahrungen das Verständnis für spezielle morphologische Objekte liefern.

An metallischen Kontaktflächen entsteht durch Zersetzung von Kohlenoxyd schon bei 500° Kohlenstoff, und zwar in graphitischer Form. Nun haben *Debye* und *Scherrer* die Raumgitterstruktur des Graphits ermittelt und gleichzeitig nachgewiesen, daß kein chemischer Unterschied zwischen *amorphem Kohlenstoff* und *Graphit* außer im Entwicklungsgrad des Gitters besteht. Über diesen schönen und sehr populär gewordenen Erfolg der Röntgenspektroskopie vergißt man leicht, daß die chemische Frage eigentlich erst hiermit beginnt. Denn einmal stellt Graphit mit seinen mannigfaltigen Ausbildungsformen einen bestimmten *Typus* von schwarzem Kohlenstoff dar, der als solcher abzugrenzen ist, ebenso wie das — trotz der unzweifelhaften Übergänge — für amorphe Kohle gilt. Außerdem sagt der kristalloptische Konstitutionsbeweis nichts über die Bedingungen und den Mechanismus der Bildung beider Formen. Wodurch wird diese auf den graphitischen oder den rußartigen Typus gelenkt?

Durch ein großes Tatsachenmaterial[14]) läßt sich die Anschauung belegen, daß überall *Graphit* entsteht, wo sich Kohlenstoff aus einer Form molekularer Zerteilung durch Vorgänge abscheidet, die irgendwie örtlich gebunden sind, wie es insbesondere bei Reaktionen an Grenzflächen oder in Grenzschichten der Fall ist. Diese Auffassung schließt die Annahme ein, daß keine Allotropie besteht, und führt somit zum gleichen Resultat wie die Röntgenometrie; sie wird ihrerseits begründet durch das Debye-Scherrersche Strukturbild. Dieses liefert für die Graphitbildung die Bedingungen, daß 1. eine Verkettung von C-Atomen in lückenlos von Sechsringen bedeckten Ebenen, 2. eine Übereinanderlagerung solcher Ebenen unter vertikaler Verbindung durch die schwächeren vierten Valenzen stattfindet. Diese Bedingungen werden nun eben bei der Bindung der Reaktion an Grenzflächen verwirklicht: Wo die ausgedehntere Entwicklung des Gitters gestört wird, wie bei der Bildung im Raum, kommt es nicht zur Bildung von typischem Graphit, sondern das aus zusammengehäuften Gitterbruchstücken bestehende Reaktionsprodukt stellt „amorphe" Kohle dar.

Die nur an Kontaktflächen verlaufende Reaktion $2\,CO \rightarrow C + CO_2$ gibt demgemäß je nach der Ausgestaltung des Reaktionsortes „Graphit" oder „Ruß": Feinstes, lockeres Nickelpulver, das die CO-Spaltung katalysiert hat, läßt nach der Lösung in Säure Kohlenstoff von ganz rußartigem Eindruck zurück, eine glatte elektrolytische Nickelschicht dagegen einen dünnen Graphitbelag[15]).

In dieser topochemischen Beförderung der Graphitbildung auf zunächst physikalisch-morphologischer Grundlage stecken auch bereits chemische Momente: nicht nur wird die Verkettung von Sechsringsystemen befördert und werden die schwachen nach oben und unten gerichteten Valenzen durch die örtliche Reaktionsbindung in ihrer Wirksamkeit unterstützt, sondern es wird offenbar auch schon der für den schwarzen Kohlenstoff charakteristische Ringschluß von CO aus, in dem ja C in atomistischer Isolierung vorliegt, an der Kontaktfläche topochemisch begünstigt. Vielleicht ist dies die Voraussetzung für alle ähnlichen Fälle, in denen man aus einfachen Verbindungen schwarzen Kohlenstoff erhält. Jedenfalls erweist sich die Graphitbildung als eine sehr charakteristische topochemische Reaktionsfolge, die noch weiter verlängert werden kann, wenn eine weitere Bildungsweise graphitischen Kohlenstoffs in die Betrachtung einbezogen wird, die zugleich zu einem anderen Typus örtlich gebundener Vorgänge überleitet.

Bekanntlich läßt sich Graphit durch gewisse Agentien zu „Graphitsäure" oxydieren, ein Produkt, das äußerlich die Form des Ausgangsmaterials zeigt, jedoch eine hochdisperse Pseudomorphose darstellt. Die Substanz bildet sich nur aus „Graphit", d. h. ihre noch unbekannten Molekularverknüpfungen werden durch die strukturelle Eigenart des graphitischen Kohlenstoffs mit

[12]) Lieb. Ann. *387*, 86, 1912.
[13]) Ber. D. Chem. Ges. *54*, 196, 1921. — Zeitschr. f. Elektroch. *14*, 49, 1908.
[14]) Zeitschr. f. allg. u. anorgan. Ch. *105*, 35, 1918.
[15]) Helv. chim. acta *4*, 821, 1921.

seinen ausgedehnten und übereinandergelagerten Sechsringebenen herbeigeführt. Beim Erhitzen entsteht aus ihr unter Versprühen ein samtschwarzer, äußerst lockerer Ruß, der chemisch als Graphit, aber als ein — man möchte sagen — bis zu den Elementarkörpern pulverisierter Graphit, angesprochen werden muß. Erfolgt diese Zersetzung unter nur mäßigem mechanischem Druck, so kann es wieder zu einer vollkommeneren Gitterentwicklung kommen und das Produkt zeigt auch als Masse graphitische Eigenschaften[16]).

Bildungsvorgänge, die sich als Ab- oder Umbau von Gitteranordnungen vollziehen, können auch sonst zu besonderen Formen führen und chemische Vorgänge beeinflussen. Ihr topochemischer Charakter wird anschaulich, wenn auf die schon einmal herangezogene Vorstellung vom „Pseudogaszustand" zurückgegriffen wird, der auch im Momente des Zusammenbruchs eines Raumgitters bestehen muß, insofern dann die einzelnen Bestandteile in molekularer Aufteilung vorhanden sind, ohne die kinetische Energie zu deren Aufrechterhaltung zu besitzen. Infolgedessen verdichten sie sich um gewisse Zentren, und der Stoff ordnet sich in disperser Form im Raum des ehemaligen Kristalls. Der Zerteilungsgrad, bei dem er festgehalten wird, und die Art der Zusammenfassung der letzten Teilchen zu größeren Einheiten wird offenbar durch die ursprüngliche Verteilung im Raumgitter geregelt. Die einfachsten Beispiele liefert die thermische Zersetzung von Verbindungen mit gasförmigen Bestandteilen. Die äußeren Bedingungen, unter denen der Prozeß sich abspielt, und die Gegenwart anderer Stoffe, die Funktionen eines Mediums übernehmen, pflegen aber den Grundvorgang im Effekt stark zu überlagern[17]).

Jener tritt daher vielfach ungestörter in die Erscheinung, wenn der topochemische Kristallabbau nicht aus dem Innern heraus erfolgt, sondern die Reaktion von außen, gleichmäßig Schicht um Schicht erfassend, in den Kristall eindringt[18]). Diese Bedingung läßt sich erfüllen, wenn eine kristalline Verbindung in einer geeigneten Reaktionsflüssigkeit unter Bildung eines schwerlöslichen Produktes in der Weise umgesetzt wird, daß der Zutritt des Reagens und der Austritt löslicher Nebenprodukte ungehindert bleiben. Die äußere Form der Kristalle wird dann u. U. völlig erhalten und beweist, daß der neue Stoff den Raum in gleichmäßiger disperser Verteilung erfüllt, die in erster Linie von derjenigen im ursprünglichen Gitter abhängt, wenn auch die sonstigen Umstände mit den oben behandelten Ansatzstellen ihre Wirkung üben. Der Effekt läßt sich, soweit er den Verteilungszustand des Stoffes in den Pseudomorphosen betrifft, u. a. an den Umsetzungsprodukten, die beim Eintragen verschiedener Kupfersalze in Natronlauge entstehen, unmittelbar beobachten[19]), doch beschränkt sich der Einfluß der mit der kristallinen Substanz wechselnden topochemischen Bildungsbedingungen nicht auf die Hervorrufung einer verschiedenen Dispersität für das entstehende Kupferhydroxyd. Die Kompression, unter der gewissermaßen die Neubildung des Stoffes vor sich geht, kann auch chemische Kondensations- und Polymerisationsvorgänge befördern, die auf dem verschiedenen Grade der Annäherung und der Art der Lagerung der Molekeln in den Teilchen beruhen. Dies äußert sich speziell bei $Cu(OH)_2$ in der Geschwindigkeit des spontanen Übergangs in CuO, bei anderen Stoffen — z. B. $Al(OH)_3$, wo die Molekularformel und der chemische Charakter der Verbindung besondere Angriffspunkte für eine Kondensation unter Wasseraustritt bietet — im verschiedenen chemischen Verhalten der Produkte.

Ein interessanter Fall solcher topochemischer Reaktionsbeeinflussung liegt beim *Bleioxyd* vor[20]), das bekanntlach in einer gelben und einer roten Modifikation existiert.

Beide Formen können bei Raumtemperatur aus der gleichen Lösung erhalten werden, wo die gelbe Form die unbeständige ist. Letztere entsteht dann immer aus molekulargelöstem $Pb(OH)_2$, die rote immer aus dem primär sich bildenden, ebenfalls instabilen festen Hydrat $3\,PbO \cdot H_2O$ durch pseudomorphen Abbau, — spontan, wenn dieses in geeigneter Dispersität auftritt, — durch mäßiges Erhitzen aus größeren Individuen. Dabei wird die gelbe Stufe überschlagen; durch eine bestimmte Form wird also ein Widerstand beseitigt, der sich sonst der Annahme des den Stabilitätsbedingungen entsprechenden Zustandes entgegenstellt; die Form, mit der der Stoff in die Reaktion eintritt, lenkt m. a. W. den Reaktionsverlauf zu einem bestimmten Produkt, und zwar auf einer chemischen Grundlage, denn es liegt nahe, die Molekularverschiedenheit des gelösten und festen Hydrates in den beiden Oxyden als erhalten zu betrachten.

V.

Der Sinn des Studiums topochemischer Vorgänge von der Art der pseudomorphen Umwandlungen wird deutlich, wenn man bedenkt, daß hier Erscheinungen dem Auge und dem Mikroskop zugänglich werden, die man sich wegen der kontinuierlichen Abstufung der Dispersität auch ins ultramikroskopische Gebiet fortgesetzt vorstellen muß.

Was hier gemeint ist, wird anschaulich illustriert durch Beobachtungen über die Umwandlung des elementaren *Arsens*[21]).

Von dessen beiden Modifikationen tritt die gelbe, reguläre, höchst unbeständige Form

[16]) Zeitschr. f. allg. u. anorgan. Ch. *105*, 121, 1918.
[17]) Liebigs Ann. *398*, 1, 1913.
[18]) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Ch. *105*, 1, 1918.
[19]) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Ch. *111*, 93, 1920. Dort auch Figuren.
[20]) Ber. D. Chem. Ges. *56*, 275, 1923.
[21]) Lieb. Ann. *400*, 268, 1913. — (Vgl. die Abbildungen.)

(*D.* ca. 2) immer zuerst bei der Verdichtung aus dem molekularen Zustand auf, um sich sehr schnell in die metallische hexagonale (*D.* 5,7) umzuwandeln. Mit ihr werden die zahlreichen Bildungsformen des metallischen Arsens, das man als schwarzen dispersen Spiegel, als braune Fällung oder kolloide Zerteilung, als grauschwarzen Rauch usw. erhält, im Rohbau angelegt. Infolge des Zusammenbruchs des regulären Gitters stellt dann jedes Strukturelement einer solchen ein disperses Metallkorn dar, dessen Teilchen auf Grund der Stoffverteilung im ursprünglichen Kristall in eine bestimmte Anordnung gebracht sind. An größeren Individuen kann man die hierdurch bedingte regelmäßige Deformation der Pseudomorphosen unmittelbar beobachten, die auch an ultramikroskopischen Teilchen vorhanden sein muß. Man erkennt also eine Dispersität, die diejenige der ersten Bildungsform unterlagert, und kann auf die Struktur von „Mizellen" extrapolieren, — diesen Begriff im Sinne der neueren Kolloidchemie gebraucht, d. h. zur Bezeichnung von Teilchen disperser Gebilde soweit ihre Struktur und Zusammensetzung in Betracht kommt.

Hiermit berühren wir ein besonderes, vielleicht das wichtigste Gebiet topochemischer Vorgänge, das der *Mizellarreaktionen*, denn strukturierte Mizellen liegen auch den wirklich oder scheinbar amorphen Bildungsformen zugrunde, die als Niederschläge aus Lösungen ausfallen, — von natürlichen Produkten ganz abgesehen, und als natürlich geformte Körper müssen die Mizellen als Erzeugnisse ihres Bildungsvorganges und als Ausgang weiterer chemischer Erscheinungen betrachtet werden.

Über die Bildung von Niederschlägen hat unlängst *Haber*[22]) wichtige Erwägungen angestellt und dargelegt, daß zwei Faktoren die Niederschlagsform bestimmen: die „Häufungsgeschwindigkeit" und die „Ordnungsgeschwindigkeit", deren Verhältnis bei sonst gleichen Bedingungen von der Bildungsgeschwindigkeit abhängt.

Dies tritt in die Erscheinung, wenn derselbe Stoff nach der gleichen Reaktion, nur unter Wechsel einzelner bestimmender Umstände, hergestellt wird. Produkte, die auf diese Weise in verschiedener Form erhalten werden, kann man als „homologe" Bildungsformen bezeichnen[23]). Solche homologe Formen lassen sich z. B. durch elektrolytische Fällung von Metallhydroxyden erzeugen, wo die Stromdichte den abstufenden Faktor in die Hand gibt. Ihre Unterschiede lassen sich verfolgen an der Sedimentationsgeschwindigkeit, für die die Größe der Mizellen und ihre Zusammenfassungen sowie die Differenz ihrer Dichte gegen das Medium maßgebend sind, denn verschiedene Mizellen enthalten festen Stoff und Flüssigkeit in verschiedenem Verhältnis.

Die Mizellen treten aber auch *als morphologische Einheiten* in Reaktionen ein. Wenn dabei von verschiedenen Bildungsformen aus abermals feste Stoffe entstehen, so sind die Reaktionsprodukte infolge der örtlichen Bindung des Vorgangs an die Mizellen wiederum als Bildungsformen unterscheidbar, die beim Ausgang von einer Reihe homologer Formen mit diesen korrespondieren; es sind „substituierte" Bildungsformen, die ihren Charakter von den ursprünglichen Körpern empfangen, so daß diese sich gewissermaßen als chemische Individuen verhalten. So lassen sich z. B. aus homologen Bildungsformen von $Cu(OH)_2$ durch chemische Umsetzung Reihen von CuO-, Cu_2S-, Cu_2O- usw. Formen mit den morphologischen Unterschieden der zugehörigen Ausgangssubstanz gewinnen.

Zu den chemischen Vorgängen, in die die Mizellen als solche eingehen, gehören viele *Peptisationen*. Die in festen dispersen Produkten vorgebildeten Mizellen reagieren mit dem Kolloidisierungsmittel nach Art großer Molekeln und verteilen sich in der Flüssigkeit in solcher Weise, daß der Prozeß als eine Vorstufe vollständiger chemischer Auflösung angesehen werden kann.

Einer solchen Kolloidisierung unterliegen z. B. auch die pseudomorphen Abbauprodukte kristallisierter Substanzen. Hierin drückt sich nicht nur ihr disperser Charakter aus, sondern die Unterschiede der aus verschiedenen Pseudomorphosen entstehenden Sole verraten zugleich die Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Verdichtungszustände, in denen das disperse Material bei Herstellung aus verschiedenen Kristallarten infolge wechselnder topochemischer Bedingungen auftritt[24]).

Auch *innerhalb der Mizellen* können sich chemische Vorgänge abspielen, die unter besonderen Bedingungen der örtlichen Reaktionsbindung stehen, denn die Mizellen sind eben selbst geformte disperse Gebilde, die Teile des Mediums mit den darin enthaltenen Fremdstoffen einschließen.

Eine solche intramizellare Reaktion ist die spontane Entwässerung von gefälltem $Cu(OH)_2$, die in verschiedenen Mizellen unter Konservierung ihrer Form mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich geht. Dem chemischen Mechanismus nach handelt es sich um eine amphotere Neutralisation, auf deren Verlauf und Ergebnis die verschiedene Lagerung und Annäherung der $Cu(OH)_2$-Molekeln in den Mizellen Einfluß hat[25]).

Als ein anderer Fall dürfte die Kristallbildung in kolloiden Metallösungen (Ag, Au) anzusprechen sein, die auf dem Umwege über umkehrbare Reaktionen mit Ionen in den Mizellen ($Ag + Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$ und $Ag + Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Fe^{\cdot}$) zustande kommt[26]).

Schließlich sind die Mizellen als *körperliche disperse Gebilde* osmotischen und kapillaren Wirkungen zugänglich; sie können Quellungen er-

[22]) *F. Haber*, Ber. D. Chem. Ges. *55*, 1717, 1922.
[23]) Zeitschr. f. Elektroch. *29*, 30, 1923.
[24]) Zeitschr. f. Elektroch. *22*, 145, 1916. — Zeitschr. f. allg. u. anorg. Ch. *105*, 1, 1918.
[25]) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Ch. *111*, 193, 1920.
[26]) Zeitschr. f. Elektroch. *28*, 554, 1922.

fahren und, wenn sie membranartig abgegrenzt sind, als osmotische Zellen fungieren. Auf dieser Grundlage entwickeln sich z. B. die charakteristischen Erscheinungen bei der Ablöschung gebrannten Kalkes, die einerseits von der Bildungsform des benutzten CaO bedingt sind, anderseits in vielen Einzelheiten die Besonderheiten ihrer Struktur zutage treten lassen[27]). Gerade die dispersen pseudomorphen Umwandlungsprodukte, zu denen auch der Kalk gehört, bieten die Voraussetzungen für ein solches Ineinandergreifen chemischer, kapillarchemischer und osmotischer Effekte.

Dies ist endlich deswegen von Interesse, weil es der Weg ist, auf dem eine höchst eigenartige Gruppe von Bildungsformen entsteht: die jener gegliederten, vielfach höchst symmetrisch und zierlich gestalteten Individuen, die man z. B. leicht mit $CaCO_3$ erhält. Sie haben nichts mit Kristallformen zu tun, haben vielmehr immer zu Vergleichen mit Organismen verlockt und sind von biologischer Seite häufig als Modelle oder wohl gar Grundlagen organismischer Bildungen bearbeitet worden; es sei nur an die Untersuchungen *Bütschlis* erinnert. Tatsächlich sind es „organisierte" Formen im früher gekennzeichneten Sinne, denn sie sind verursacht durch eine mit der Bildungsreaktion gegebene Abstimmung von Kernverteilung und Wachstumsbeeinflussung in Verbindung mit chemischen, osmotischen und kapillaren Veränderungen, die von primär entstehenden Formen ausgehen. Solche Ausbildungsformen dienen vielfach, z. B. in der Mikroanalyse, als Merkmal spezieller Stoffarten, die Form ist aber nicht der Ausfluß ihrer chemischen Natur, sondern eine Folge der Bedingungen, unter denen sie entsteht. —

So bedingen sich chemische Vorgänge und Form der Stoffe gegenseitig in der mannigfaltigsten Weise. Die behandelten Beispiele sollten die Tatsache beleuchten und andeuten, von welchen Seiten her die Zusammenhänge zugänglich werden. Ihre Berücksichtigung wird nicht nur die Beurteilung chemischer Erscheinungen fördern, sondern kann auch die Lösung bestimmter Aufgaben unterstützen. Insbesondere sei noch einmal hervorgehoben, daß für den größten Teil der stofferzeugenden Naturprozesse und für sehr viele Darstellungsverfahren der Praxis topochemische Reaktionsbedingungen das Bezeichnende sind. Es erscheint daher nicht undenkbar, daß durch die bewußte Einführung solcher Bedingungen in die Synthese von Naturprodukten der Unterschied behoben werden kann, der jetzt noch vielfach zwischen dem künstlichen und natürlichen Erzeugnis besteht.

[27]) Helv. chim. acta *6*, 337, 1923.

Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Zur Quantentheorie der Dispersion.

C. G. Darwin hat kürzlich (Nature *110*, 841, 1922; Proc. Nat. Acad. Amer. *9*, 25, 1923; Nature *111*, 771, 1923) einen Versuch einer *Quantentheorie der Dispersion* veröffentlicht, welcher im ersten Augenblick trotz mancher Schwierigkeiten einen sehr bestechenden Eindruck hinterläßt. Für seine Betrachtungen ist die Annahme wesentlich, *daß die Wellentheorie im freien Vakuum Geltung hat.* Er betrachtet die von der Strahlung beeinflußten Gasmoleküle (-atome) als *ruhend* und läßt sie nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen befähigt werden, *sekundäre Kugelwellen auszusenden, deren Frequenzen mit den Quantenspektralfrequenzen der Moleküle (Atome) übereinstimmen.* Weitgehend unabhängig von der genauen Fassung gewisser Einzelheiten gelangt man dann zu einer Dispersionsformel, welche — und das ist der wesentliche Fortschritt — an Stelle der klassisch-elektromagnetisch-mechanischen Eigenfrequenzen der Molekülsorte deren *Quantenfrequenzen* enthält. Der Schreiber dieser Zeilen hat unabhängig von *Darwin* bereits vor längerer Zeit ganz ähnliche Versuche unternommen, Dispersionsformeln von der angegebenen Bauart zu konstruieren (angekündigt Wien. Anz. 1922, S. 79, auch abgedruckt Naturwissenschaften *11*, 411, 1923); seine Ergebnisse schienen ihm aber aus Gründen *unbrauchbar*, die *Darwin* nicht für sehr schwerwiegend zu halten scheint. Wie nämlich auch *Darwin* gefunden hat, gelingt es auf dem oben angedeuteten Wege *nicht, die Unverletzlichkeit eines stationären Energiegleichgewichtes zwischen Strahlung und Materie sicherzustellen.* Der Zweck vorliegender Zeilen ist es, diesen Punkt sowie die Frage der Wellentheorie näher zu beleuchten und einen Weg zu weisen, der berechtigte Aussichten für die Lösung dieser Schwierigkeiten zu bieten scheint.

1. Was die *Wellentheorie* anbetrifft, so ist vielfach die Meinung verbreitet, daß man sie außerhalb der Quantenatome unbedenklich als gültig ansehen und im Zusammenhange damit *die elementaren Strahlungsprozesse als periodisch auffassen könne.* Abgesehen von der Problematik einer Aussage, die sich grundsätzlich nur auf das Vakuum bezieht und daher *experimentell unkontrollierbar* bleiben muß, scheint auch das *Bohrsche Korrespondenzprinzip* nicht zu ihren Gunsten zu sprechen. Um dies einzusehen, braucht man sich nur zu vergegenwärtigen, daß in der Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik die *Periodizität der ausgestrahlten Welle* durch die *Periodizität der Schwingungsbewegung von speziell als quasielastisch gebunden vorausgesetzten Elektronen* verursacht wird (quasielastisch, damit die Schwingungsfrequenz *energieunabhängig* wird). Die Frequenz dieser Schwingung ist hierbei das *Primäre* für die Welle, *nicht die Wellenlänge*, welche erst durch die Geschwindigkeit der Lichtausbreitung ihre Bedeutung erhält. Wie die *Bohrsche Frequenzbedingung* zeigt, kann der elementare Strahlungsvorgang in der Quantentheorie zunächst auch nur durch die in ihr auftretende, als „Frequenz" bezeichnete *Zahl von der Dimension sec^{-1}* gekennzeichnet werden und nicht durch eine „Wellenlänge". Da diese Zahl jedoch *grundsätzlich verschieden ist von den mechanischen Frequenzen*, welche die periodische oder quasiperiodische Innenbewegung der Atome in ihren stationären Zuständen charakterisieren, kann aus dieser Periodizität hier *nicht mehr auf eine solche der ausgesandten Strahlung geschlossen werden.* Führt man nun den Grenzübergang zu „langen" Wellen aus, so ergibt sich nach dem Korrespondenzprinzip, daß die in der Bohrschen Frequenzbedingung auftretende „Frequenz"-Zahl *asymptotisch* gegen eine *mechanische*

Schwingungsfrequenz der inneren Bewegung des betrachteten Atomsystems konvergiert. Der Schluß von der Periodizität der letzteren auf jene des Strahlungsvorganges bleibt also auch hier *prinzipiell unausführbar*.

2. Wie die bekannte Einsteinsche Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes für beliebige Atomsysteme beweist, existiert für *ruhende* Moleküle oder Atome ein *Energie*gleichgewicht mit der Strahlung nur dann, wenn die ersteren *monochromatisch*, und zwar *ausschließlich von Strahlung ihrer eigenen Spektralfrequenzen* beeinflußt werden. Es läßt sich leicht einsehen, daß die von *Einstein* hierzu eingeführten Annahmen die *einzig möglichen* sind, wenn man sich auf jenen Geltungsbereich der Einsteinschen Ableitung beschränkt, in dem die Annäherung an hier möglicherweise waltende, bislang noch unbekannte *Kausal*gesetze durch *Wahrscheinlichkeits*annahmen als hinreichend betrachtet werden kann. Dann sagt die Einsteinsche Ableitung aber ferner aus, daß jede Strahlungsbeeinflussung von *beliebiger, Dispersion erzeugender Frequenz* bei *ruhenden* Molekülen notwendig zu einem *Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz* der makroskopischen Strahlungsthermodynamik führen muß. Mit diesem Ergebnis scheint uns — selbst abgesehen von jedem auf die Benutzung der Wellentheorie gegründeten Einwand — der oben erwähnten Darwinschen und jeder ähnlichen Dispersionsbetrachtung das Urteil gesprochen. Die obige Feststellung, daß es bei *Darwins* und des Verfassers bisherigen Versuchen nicht möglich gewesen ist, die Unverletzlichkeit des *Energie*gleichgewichtes zwischen Strahlung und Materie sicherzustellen, muß also jetzt dahin erweitert werden, daß ein derartiges Gleichgewicht bei *ruhenden* Atomen und Molekülen *prinzipiell unmöglich ist*.

3. Mit dieser Erkenntnis scheint die Frage nach einer Quantentheorie der Dispersion nach einer ganz bestimmten Richtung hin gefördert: *Ohne Mitberücksichtigung der Translationsbewegung kein Dispersionsstrahlungsgleichgewicht!* Welche Bedeutung dieser Feststellung im Hinblick auf die rein *thermischen* Wirkungen an bestrahlter Materie zukommt (der eigentliche Gegenstand der *Wärme*strahlung ist in letzter Zeit ziemlich aus der Mode gekommen!), bedarf wohl keiner näheren Erläuterung. Die gleiche Folgerung hätte, wenn auch weniger bündig, im Anschluß an *Einsteins* bekannte *Impuls*gleichgewichtsbetrachtung gezogen werden können; da hier aber bekanntlich auch schon bei den Spektrallinienfrequenzen auf den Einfluß der Translationsbewegung Rücksicht genommen werden muß, wäre sie hier in weniger durchsichtiger Form erhalten worden.

4. Die Einsteinsche Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes bezieht sich streng genommen nur auf ein Strahlungsfeld, in welchem *keine anderen als die Spektralfrequenzen der gerade benutzten Sorte von Atomen oder Molekülen* vertreten sind; alle übrigen Frequenzen, welche zu Dispersionsvorgängen Anlaß geben müßten, werden ja durch die Ableitung, welche u. a. die Bohrsche Frequenzbedingung liefert, von selbst ausgeschlossen. Für die erstgenannten Frequenzen zeigt *Einstein*, daß mit jedem elementaren Emissions- bzw. Absorptionsvorgang, bei welchem nach der Frequenzbedingung der Energiebetrag $h\nu$ umgesetzt wird, auch der Umsatz von *gerichtetem Impuls* $\frac{h\nu}{c}$ verknüpft ist. Da das Folgende aus der Einsteinschen Darstellung nicht unmittelbar ersichtlich wird, möge hervorgehoben werden, daß die Existenz eines solchen, bei der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie auftretenden, *gerichteten Impulses* bereits aus dem *Wienschen Verschiebungsgesetze* gefolgert werden kann, abgesehen von seiner absoluten Größe also *nicht als quantentheoretische Folgerung* angesehen zu werden braucht. Aus dem *Strahlungsgesetze*, das man zu diesem Zwecke *für beliebige Dispersionsfrequenzen als empirisch gegeben* ansehen kann, ergibt sich mit Benutzung dieses Umstandes, daß die Beträge $h\nu$ und $\frac{h\nu}{c}$ bei der Wechselwirkung von Strahlung *ganz beliebiger* Frequenz mit Materie *die gleiche Rolle spielen müssen* wie bei Spektrallinienstrahlung.

5. Diese Feststellung ermöglicht es, auf das Vorkommen einer *neuen Art von Quantenübergängen* unter dem Einfluß monochromatischer Strahlung zu schließen, welche im folgenden der Einfachheit halber als *„Translationsquantenübergänge“* bezeichnet werden mögen. Für jedes Atom oder Molekül, das sich in seinem $m$ten Quantenzustande mit der Energie E_m befindet und eine gegen die Einfallsrichtung des Lichtes beliebig orientierte Translationsgeschwindigkeit v besitzt, existiere eine gewisse Wahrscheinlichkeit $C^{n,\,\nu'}_{m,\,\nu}$, in der Zeiteinheit unter dem Einfluß von Strahlung einer beliebigen Frequenz ν aus dem $m$ten in den $n$ten Quantenzustand überzugehen, seine Translationsgeschwindigkeit nach Richtung und Größe (v') zu verändern und gleichzeitig eine Sekundärstrahlung von der Frequenz ν' auszusenden. Sieht man den *Energie*- und *Impulssatz* für einen derartigen Vorgang als *exakt* gültig an, so ist leicht einzusehen, daß der mit der Aussendung der Strahlung von der Frequenz ν' verbundene Rückstoß $\frac{h\nu'}{c}$ eine *andere* Richtung haben wird, als der bei der „Absorption“ von $h\nu$ aufgetretene $\frac{h\nu}{c}$. Der Energiesatz z. B. ergibt bei Vernachlässigung der Relativitätskorrektionen, wenn M die Masse des Moleküls bedeutet, die Bedingung:

$$\frac{M v^2}{2} + E_m + h\nu = \frac{M v'^2}{2} + E_n + h\nu' \quad \ldots \quad (1$$

ν' kann im allgemeinen größer oder kleiner sein als ν. Man überzeugt sich leicht, daß solche „Translationsquantenübergänge“ das Strahlungsgleichgewicht nicht zu stören vermögen, wenn zu jedem derartigen Vorgange auch die Existenz des inversen vorausgesetzt wird. Wegen der durch sie bewirkten *Richtungsänderung* der Strahlung soll im Falle $m = n$ von *normaler Zerstreuung*, bei $m \neq n$ von *anomaler Zerstreuung* gesprochen werden. Die letztere geht ersichtlich in *echte Absorption* bzw. *Emission durch Einstrahlung* (*Einstein*) über, wenn $\nu' = 0$, bzw. $\nu = 0$, oder:

$$\left.\begin{aligned} h\nu + \frac{M v^2}{2} + E_m &= \frac{M v'^2}{2} + E_n \quad (E_n > E_m) \\ \text{bzw. } \frac{M v^2}{2} + E_m &= \frac{M v'^2}{2} + E_n + h\nu' \quad (E_n < E_m) \end{aligned}\right\} \quad (2$$

vernachlässigt man nämlich die Translationsglieder, welche, wie *Schrödinger* gezeigt hat, den *Dopplereffekt* ergeben, so werden diese Beziehungen einfach mit der *Bohrschen Frequenzbedingung* identisch. Wie aus dem nahen *Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Dispersion* hervorgeht, wird man erwarten dürfen, durch geeignete Verfügung über die Größen $C^{n,\,\nu'}_{m,\,\nu}$ zu einer neuen Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes

und einer *quantentheoretischen Deutung der Dispersion* gelangen zu können. Man sieht auch ohne nähere Rechnung, daß in den Gleichgewichtsformeln an individuellen Konstanten außer gewissen Mittelwerten der Größen $C^{m,\,l'}_{m,\,\gamma}$ nur die durch die *kritischen Spektralfrequenzen* (2) der Moleküle gekennzeichneten Energiedifferenzen auftreten können; das Eingehen der letzteren und nicht irgendwelcher mechanischer Schwingungsfrequenzen in die Dispersionsformel erscheint dann bereits von vornherein einigermaßen gesichert, wie es die experimentelle Erfahrung verlangt. Der Verfasser möchte sich vorbehalten, auf diese und einige weitere, im Zusammenhang mit den jüngsten Betrachtungen von *Ladenburg* und *Reiche* (Naturwissenschaften *11*, 584, 1923) naheliegende Fragen demnächst an anderer Stelle ausführlicher zurückzukommen und hofft dann auch über die Ableitung der Dispersionsformel selbst einiges Nähere mitteilen zu können.

6. Im Vorangehenden wird also der Standpunkt vertreten, daß sich die Dispersionsphänomene im wesentlichen allein auf Grund von Energie- und Impulsbilanzen verstehen lassen werden, von der unerläßlichen Benutzung der klassischen Theorie im Grenzfall „langer" Wellen natürlich abgesehen. Wenn er sich in dem angedeuteten Sinne als durchführbar erweist, wäre dargetan, daß hier entgegen den eingangs erwähnten Versuchen die Begriffsbildungen der Wellentheorie und namentlich die Frage der Lichtausbreitung keine Rolle spielen. Eine starke Stütze für ihn bilden die Ergebnisse über die *Zerstreuung hinreichend kurzwelliger Röntgenstrahlen*, insbesondere die hierbei festgestellte *Frequenzerniedrigung* der seitlich zerstreuten Sekundärstrahlung; die sehr erfolgreichen Theorien dieser Erscheinung von *A. H. Compton* (Phys. Rev. *21*, 483, 1923) und *P. Debye* (Phys. ZS. *24*, 161, 1923) gehen aus obigen Ansätzen für sehr große Werte von ν und ν' direkt hervor. Zweifellos wird man bei diesen und den vorgeschlagenen Anwendungen von Energie- und Impulssatz in der Folge nicht stehen bleiben können. Es hat den Anschein, als ob mit *jeder beliebigen Richtungsänderung eines Lichtstrahles* Vorgänge von ganz ähnlicher Beschaffenheit verknüpft sein würden, wie die oben beschriebenen „Translationsquantenübergänge". Die formale Anwendung der Einsteinschen Impulsfolgerung ergäbe dann *grundsätzlich eine Frequenzänderung bzw. -erniedrigung des Lichtes bei jedem Reflexions-, Brechungs- und Beugungsvorgange*, eine Konsequenz, auf welche in etwas speziellerer Weise bereits *W. Duane* (Proc. Nat. Acad. Amer. *9*, 158, 1923) unabhängig von den oben behandelten Fragen aufmerksam gemacht hat. Eine genauere Prüfung zeigt, daß die dadurch bedingten Abweichungen von der klassischen Wellentheorie unter den günstigsten experimentellen Umständen interferometrisch sogar bequem meßbar gemacht werden können müßten. Bis zu einer Verwirklichung derartiger Zukunftshoffnungen, welche in mancherlei Hinsicht geeignet wären, das Dogma von der Unentbehrlichkeit wellentheoretischer Überlegungen in der Optik der Reflexion und Interferenz zu zerstören, ist aber vielleicht noch ein sehr weiter Weg.

Wien, den 15. September 1923.

Universität, II. Phys. Inst. *Adolf Smekal.*

Zur Theorie des Phänomens der Blutkörperchensenkung.

Das bereits den alten Ärzten bekannte, von *Fahräus* wiederentdeckte Phänomen der beschleunigten Senkung der roten Blutkörperchen bei der Schwangerschaft und bei zahlreichen Krankheiten hat außer durch *Fahräus* eine besonders eingehende theoretische Erforschung durch die Höbersche Schule erfahren. Es steht fest, daß die beschleunigte Blutkörperchensenkung (BKS.) Hand in Hand geht mit einer Vermehrung des Anteils der Globuline im Plasma bzw. mit einer Verringerung der Stabilität dieser Eiweißkörper. Am langsamsten geht die BKS. in einer Albuminlösung vor sich, stärker wirken die Globuline und unter diesen am stärksten das Fibrinogen. Es ist ferner nachgewiesen, daß bei der BKS. eine Verklebung der Erythrozyten sowie eine Verringerung ihrer elektrischen Ladung stattfindet. Durch die folgende Auffassung sucht die Höbersche Schule diesen Tatsachen gerecht zu werden: Die roten Blutkörperchen sollen je nach dem relativen Anteil der verschiedenen Eiweißkörper in dem betreffenden Milieu mehr oder weniger von diesen adsorbieren und dadurch deren physikalisch-chemischen Charakter, insbesondere deren Flockungstendenz, annehmen. Die Flockungstendenz der Plasmaeiweiße wird ihrerseits als eine Funktion der Lage ihrer isoelektrischen Punkte (IEP.) angesehen, derart, daß das am wenigsten stabile Fibrinogen seinen IEP. näher am Neutralen haben soll, als das stabilere Serumglobulin, dessen IEP. wiederum weniger weit im Sauren liegt, als der des noch stabileren Albumins, während der IEP. der Erythrozyten selbst am weitesten im sauren Gebiet liegt. Eine Anreicherung der Erythrozytenoberfläche mit Fibrinogen muß daher nach dieser Theorie die stärkste Entladung des roten Blutkörperchens bewirken. Und da die elektrische Ladung maßgebend ist für die Suspensionsstabilität, so muß das Fibrinogen auch die stärkste BKS. herbeiführen. Während nun für den IEP. des Albumins und des Globulins verläßliche Daten vorlagen, fehlten diese bisher für das Fibrinogen. Bei meinen Untersuchungen über Blutgerinnung nahm ich nun eine Bestimmung dieser Größe vor und fand zu meiner Überraschung, daß der IEP. des Fibrinogens praktisch fast an derselben Stelle liegt wie der des Albumins, also weiter im sauren Gebiet als der des Globulins, was sich mit der soeben skizzierten Theorie in ihrer augenblicklichen Form nicht gut verträgt. Durch eine kleine Modifikation derselben, zu der ich auf Grund weiterer Beobachtungen gekommen bin und die ich hier zur Diskussion stelle, kommt man vielleicht etwas weiter. Ich fand, daß der IEP. des Fibrins — des bei der Blutgerinnung entstehenden Umwandlungsproduktes des Fibrinogens — am weitesten nach dem Neutralen zu liegt; ferner wurde ich zu der Vorstellung geführt, daß die Gerinnung des Fibrinogens durch das sog. Fibrinferment (das Thrombin) nur *ein* Weg ist, um das Fibrinogen in Fibrin überzuführen, daß hierzu u. a. aber auch die katalytische Wirkung gewisser Membranen fähig ist. Mir scheint nun die Annahme naheliegend, daß eine derartige Umwandlung des Fibrinogens in das wegen der Lage seines IEP. bei Blutreaktion nur schwach geladene Fibrin auch an der Oberfläche des Erythrozyten stattfinden könnte, wodurch eine besonders starke Entladung derselben in einem fibrinogenreichen Milieu — bzw. in einem solchen mit Fibrinogen von sehr geringer Stabilität — gut erklärt wurde. Auch würde sich, wie mir scheint, die Agglutination der Erythrozyten auf diese Weise zwanglos deuten lassen, da ja das Fibrin ein sehr klebriger zäher Stoff ist.

Kiel, den 20. September 1923. *Edgar Wöhlisch.*

Botanische Mitteilungen.

Über Vererbung und Fertilität bei Heterostylie. *Bateson* und *Gregory* verdanken wir die Feststellung, daß die Heterostylie durch ein mendelndes Faktorenpaar bedingt ist; und zwar ist die Langgriffligkeit bei Primula homozygot und rezessiv (aa), die Kurzgriffligkeit heterozygot und dominant (Aa); infolgedessen ergibt die „legitime" Kreuzung Langgriffel × Kurzgriffel und umgekehrt wieder die beiden Ausgangaformen in gleichem Prozentsatz, während die „illegitimen" Kombinationen Langgriffel × Langgriffel und Kurzgriffel × Kurzgriffel sowie Selbstbefruchtung von Langgriffeln und Kurzgriffeln häufig gänzlich oder teilweise ohne Erfolg sind; der ganze Sinn der Erscheinung beruht ja darauf, daß Selbstbefruchtung vermieden werden soll. *G. v. Ubisch* beobachtete nun eine Rasse von Primula malacoides, bei der die Differenzen in der Griffellänge fehlten und Narbe und Staubbeutel in derselben Etage standen (Zeitschr. f. Bot. *15*, 1923); es fehlte hier das normale Gen für Heterostylie, und es ist äußerst interessant, daß diese Form in hohem Maße selbstfertil war. Während es sich hier bei der „Subheterostylie" um eine erbliche Eigenschaft handelt, tritt sie vielfach auch als individuelle Modifikation bei typisch heterostylen Rassen auf, und schon *Darwin* hat darauf hingewiesen, daß auch in diesem Fall Selbstbefruchtung zu einem vollen Samenansatz führt. Dies drängt nach *G. v. Ubisch* zu der Auffassung, daß Fertilität und Sterilität nicht als fester Charakter vererbt werden, sondern daß sie eine Funktion sind von der Ausbildungsweise der Sexualorgane. Werden Individuen, die genotypisch heterostyl sein sollten, durch irgendwelche äußere Einflüsse (z. B. Etiolement) subheterostyl, dann geht gleichzeitig die Selbststerilität in Selbstfertilität über, und die Differenzen zwischen legitimer und illegitimer Kreuzung verschwinden. Offenbar kommt es darauf an, daß Narbe und Staubbeutel dasselbe Niveau einnehmen müssen, wenn die Befruchtung von günstigem Erfolg begleitet sein soll; dies ist der Fall bei den „legitimen Kombinationen" (Narbe eines Kurzgriffels × Antheren eines Langgriffels und umgekehrt) und bei allen Kombinationen mit subheterostylen Individuen. Um diese Verhältnisse zu erklären, stellt *G. v. Ubisch* folgende Hypothese auf: „Wir können uns die Sache etwa so vorstellen, daß ein chemischer Stoff zur Befruchtung nötig ist, der in einem bestimmten Mengenverhältnis in beiden Geschlechtsorganen ausgebildet wird, nehmen wir einmal an, in gleicher Menge. Ist nun das Organ lang, so wird die Konzentration des Stoffes gering sein; ist das Organ kurz, so wird sie groß sein; sind beide Organe gleich lang, so wird auch die Konzentration gleichgroß sein. Bei legitimer Bestäubung, mag sie nun eine normale legitime Fremdbestäubung sein oder die Selbstbestäubung einer abnormen Blüte mit gleichhoher Narbe und Staubbeuteln, kommen also gleiche Konzentrationen zusammen." Darin soll das Maßgebende des Erfolges liegen. *G. v. Ubisch* gibt selbst zu, daß die Vorstellung von dem Zustandekommen abgestufter Konzentrationen etwas grob ist; immerhin ist nicht von der Hand zu weisen, daß in der Idee ein richtiger Kern steckt. Jedenfalls hat schon *Jost* auf die Möglichkeit, die eigenartigen Bestäubungaverhältnisse bei Heterostylen durch solche Konzentrationsunterschiede zu erklären, aufmerksam gemacht.

Die Abweichungen vom „mechanischen" Zahlenverhältnis der Lang- und Kurzgriffel bei heterostylen Pflanzen. Aus dem im vorigen Referat gegebenen Vererbungsschema für Heterostylie folgt, daß lang- und kurzgriffelige Individuen sich normalerweise das Gleichgewicht halten müssen. Die rezessiven Langgriffel (aa) liefern Keimzellen von der Konstitution a, die heterozygotischen Kurzgriffel (Aa) dagegen zweierlei von der Konstitution A und a; es sind daher zweierlei Kombinationen möglich, Aa (d. h. Kurzgriffel) und aa (d. h. Langgriffel), und diese beiden Kombinationen sind gleich wahrscheinlich. Nun werden aber verschiedentlich Abweichungen von diesem Schema beobachtet derart, daß der eine oder der andere Typus dominierte. *Correns* nahm hier an, daß möglicherweise von den beiden Sorten von Pollenschläuchen, die bei den Kurzgriffeln auftreten müssen (nämlich 50 % „kurzgriffelbestimmende" und 50 % langgriffelbestimmende), die eine der anderen in der Konkurrenz überlegen ist. Daß mindestens für manche Fälle eine andere Deutung nötig ist, zeigen Versuche von *Laibach* (Biol. Centralbl. *43*, 1923), die sich auf Lein (Linum austriacum) erstrecken; hier wird das „mechanische" Verhältnis dadurch gestört, daß neben der legitimen Befruchtung auch Selbstbefruchtung stattfindet, und zwar vorwiegend bei den Langgriffeln, wo Selbstbestäubung manchmal bei einem Drittel der Blüten von Erfolg begleitet ist. Das muß, da 11 × 11 nur Langgriffel geben kann, natürlich zu einem Übergewicht von Langgriffeln führen. Wie weit das gehen kann, beobachtete *Laibach* an einem isolierten Bastard von Langgriffeln, der ca. 10 m von einem gemischten Bastard lag. Hier waren natürlich die Bedingungen für Selbstbestäubung besonders günstig; und tatsächlich ergab die Analyse der Nachkommenschaft ein Verhältnis von 80,91 Langgriffeln : 19,09 Kurzgriffeln. *Laibach* nimmt an, daß derartige Verschiebungen bei Gattungen, die wenigstens in beschränktem Maße selbstfertil sind, im Freien häufig auftreten können.

Der Ambrosiapilz der Termiten. Wie zahlreiche Ameisen (vor allem die Blattschneider), so treiben auch verschiedene Termitenarten Pilzzucht in ihren Bauten. Als Substrat für ihren „Ambrosiapilz" — eine Bezeichnung, die *Neger* auf alle von tierischen Organismen zu Ernährungszwecken kultivierten Pilze ausdehnt — dient in der Regel zerkautes Holz. Die kohlrabiartigen Wucherungen, die von den Termiten verzehrt werden („Termitenkohlrabi"), entsprechen Konidiosporen. Eine einwandfreie systematische Zuweisung des Pilzes war bisher nicht möglich. Im Hinblick auf den Ameisenkohlrabi, deren Zugehörigkeit zu der Gattung Rozites, einer dem Schuppenpilz (Pholiota) verwandten Gattung, schon lange feststeht, legte den Gedanken nahe, daß es sich auch hier um einen Hutpilz handeln könnte. Tatsächlich treten in den Nestern dann und wann Fruchtkörper einer Form auf, die den Namen Collybia enrhiza (bzw. Volomia enrhiza) erhalten hat. Es gelang nun *A. Raut* (Ann. jard. bot. Buitenzorg *32*, 1923) der Nachweis, daß es sich hier nicht etwa um einen „Unkrautpilz" der „Pilzgärten" handelt — als solche fungieren Xylaria- und Pepipaarten —, sondern daß wirklich der vermutete Zusammenhang besteht. Aus Gewebefragmenten, die dem Stiel des Collybiafruchtkörpers unter dem Kautelen steril entnommen wurden, konnte in Reinkultur typisches Termitenkohlrabi gezogen werden. Außerdem konnte *Raut* zeigen, daß — wiederum in Übereinstimmung mit den Ameisen — verschiedene

Termitengattungen auch verschiedenartigen Kohlrabi kultivieren.

Ein Mutualismus zwischen subterranen Copepoden und Schwefelbakterien. Eine mutmaßlich als Symbiose zu deutende Wechselbeziehung zwischen einem Copepoden (Cyclops albidus) und einer Schwefelbakterie (Beggiatoa) beschreibt *W. Ziegelmayer* auf Grund von Material, das aus Grubenschächten des Saargebiets stammt (Biol. Centralbl. *43*, 1923). Die Bakterienfäden bilden einen dichten Überzug auf der Oberfläche des Krebstieres und verschonen nur die Extremitäten. Andere Tiere desselben Milieus (Paramäcien, Nematoden, Oligochäten usw.) erwiesen sich als bakterienfrei. Offenbar handelt es sich hier um eine gesetzmäßige Bevorzugung, denn fügt man einem tierischen Gemisch, das auch künstlich von Bakterien befreiten Cyclops enthält, Beggiatoen bei, dann wird bloß dieser besiedelt. Überläßt man dagegen solche „gereinigte" Cyclopsindividuen sich selbst, dann gehen sie nach kurzer Zeit ein, soweit sich der Beggiatoenfilz nicht aus erhalten gebliebenen Resten regeneriert. Das deutet auf eine feste Abhängigkeit. Sucht man nach den gegenseitigen Leistungen, so kommt für die Beggiatoa bessere Ausnützung des Nährmediums in Frage, da sie von dem Krebs immer nach neuen Stellen fortbewegt wird. Die Beggiatoafäden dagegen sollen nach der Auffassung *Ziegelmayers* für Cyclops „Stabilisatoren" darstellen, die das Schwimmen erleichtern. Er schließt dies daraus, daß von Bakterien befreite Individuen eigenartige Torkelbewegungen ausführten. Das könnte aber auch die Folge der übelgenommenen Prozedur des Reinigens sein: das Wasser wird erwärmt, damit der H_2S ausgetrieben wird und die Beggiatoen dadurch absterben. *Ziegelmayer* aber geht optimistisch weiter und nimmt an, daß auch die außergewöhnliche Körpergröße der Individuen und der Stabilisierungsapparat in einer kausalen Beziehung zueinander stehen. Außerdem weist er auf die Möglichkeit hin, daß aus dem Stoffwechsel der Bakterien gewisse Vorteile für die Krebse erwachsen. All das gehört vorläufig noch ins Gebiet der Hypothese, bildet aber erwünschte Angriffspunkte für weiteres Experimentieren.

Periodische Blütenbildung bei Orchideen. In Buitenzorg auf Java kann man die Beobachtung machen, daß eine bestimmte Orchideenart an ein und demselben Tag in der gesamten Nachbarschaft mit der Blüte einsetzt, und daß verschiedene Orchideenarten einen ganz gesetzmäßigen gegenseitigen Blütenrhythmus aufweisen. Dieses merkwürdige Verhalten erklärt sich nach statistischen Aufzeichnungen von *Arens* (Ann. Jard. Bot. Buit. *32*, 1923) in der Weise, daß hier eine sehr enge Beziehung zwischen Aufblühen und Regenfall besteht. So blüht Dendrobium crumenatum 9—10 Tage, Dendrobium pumilum 10—11 Tage, eine dem D. linearifolium verwandte unbestimmte Form ca. 30 Tage nach einem stärkeren Regenfall, dem ein paar trockene Tage vorangegangen sind. Anscheinend sind es die Luftfeuchtigkeitsverhältnisse, die hier die entscheidende Rolle spielen. Sehr auffällig ist, daß ein ähnlicher Rhythmus auch in ziemlich weit auseinanderliegenden Gewächshäusern in Europa zu verzeichnen ist, für die *Arens* ebenfalls meteorologische Faktoren verantwortlich macht. Aus der Tatsache, daß in der Dendrobiumblüte zwischen Hamburg und Utrecht eine Differenz von 1—2 Tagen besteht, leitet er die Vermutung ab, daß hierbei etwa das Wandern eines barometrischen Minimums mit seinen Folgeerscheinungen maßgebend sein könnte.

Die neue Flora von Krakatau. Im Jahre 1883 ist die Vegetation der Krakatauinseln durch einen vulkanischen Ausbruch gänzlich zerstört worden. Da diese völlig sich selbst überlassenen, unbewohnten Inseln 40 km vom Festland abliegen, so war es von großem Interesse, festzustellen, wie langer Zeit es bedurfte, bis sie sich wieder mit einem Pflanzenkleid überzogen hatten. Das war natürlich nur durch Ferntransport von Samen und Früchten durch Wind, Vögel und Meeresströmungen möglich, und es bot sich somit in schönster Weise Gelegenheit, Beobachtungen über die Verbreitungsmöglichkeit der Pflanzen zu sammeln. So wurden denn die Inseln in längeren Intervallen von Botanikern aufgesucht. Die neueste Statistik, der die folgenden Daten entnommen sind, stammt von *W. M. Docters van Leeuwen* (Ber. d. d. bot. Ges. *40*, 1922). 1886 (3 Jahre nach dem Ausbruch) besuchte *Treub* die Inseln und konnte 25 Pflanzenarten (darunter 14 Phanerogamen) feststellen, die sporadisch über die Aschenfläche verteilt waren. Im Jahre 1896 war nach *Penzig* die Flora schon auf 62 Gefäßpflanzen (50 Phanerogamen, 12 Kryptogamen) angewachsen. Es begannen sich schon einzelne Pflanzenformationen herauszubilden, so vor allem die charakteristische Pes-Caprae-Formation der Meeresküste mit ihrer typischen Genossenschaft, im Innern Savanne mit Gräsern und niederen Sträuchern. Nach zehn weiteren Jahren (1906) führt *Ernst* eine Liste mit 103 Gefäßpflanzen (88 Phanerogamen und 15 Kryptogamen) an. Zu dieser Zeit war die Differenzierung der Formationen schon wesentlich weiter fortgeschritten und die ersten Ansätze zur Waldbildung vorhanden. Seit dem Jahre 1919 war *Docters van Leeuwen* selbst wiederholt auf den Inseln und konnte das Pflanzenverzeichnis auf 262 Arten (198 Phanerogamen, 64 Gefäßkryptogamen) vermehren. Das Vegetationsbild hatte sich inzwischen völlig geändert. An Stelle des lockeren Baumwuchses hatte sich im Innern typischer Urwald gebildet, der zum Teil undurchdringlich war. Stämme und Äste waren mit zahlreichen Lianen und Epiphyten überkleidet. So ist erst nach mehr als einem Menschenalter ein Zustand erreicht worden, der wenigstens einigermaßen dem ursprünglichen entspricht.

Neue Mittel zum Frühtreiben. Zu den vielen Mitteln, durch welche auf experimentellem Weg „Frühtreiben" erzielt werden kann, gehört nach den neuesten Angaben von *O. Richter* (Ber. d. d. bot. Ges. 1922) auch konzentrierte Schwefelsäure. Man braucht knospentragende Sprosse von Roßkastanie und Linde nur 10—20″ einzutauchen und dann sorgfältig abzuspülen, um sehr auffällige Resultate zu erhalten. Bei längerer Einwirkung sterben zwar die direkt betroffenen Knospen ab, dafür schlagen aber die Nachbarknospen prächtig aus. Nach *Richter* handelt es sich bei diesen Erfolgen um eine Verwundungsreaktion, und demnach wäre vielleicht wie bei der „Quetschmethode" und der „Einstichmethode" von *Weber* als wirksames Agens das Auftreten von Wundhormonen anzunehmen, die dann sekundär die mannigfachen bis zum Austreiben ablaufenden Prozesse auslösten. Wie konzentrierte Schwefelsäure wirkt auch konzentrierte Kalilauge, 1 % $CuSO_4$, 10 % $MgSO_4$ und schließlich auch elektrischer Strom, aber nur bei Knospen, die direkt von einem Funken durchschlagen worden sind und dabei kleinste Verletzungen erlitten haben. *Richter* weist darauf hin, daß sein H_2SO_4-Verfahren dem üblichen Atherverfahren und Warmbad gegenüber den Vorzug sehr kurzer Einwirkungsdauer, dem Quetsch- und Einstichverfahren gegenüber den Vorzug sehr leichter

Handhabung aufweist, so daß es sich vielleicht in der gärtnerischen Praxis bewähren wird.

Frühtreiben durch Quetschen. Daß das Frühtreiben ruhender Sprosse durch Verletzungen verschiedener Art (Stiche, Schnitte) ausgelöst werden kann, ist schon von verschiedener Seite nachgewiesen worden. In einer kurzen Mitteilung (Ber. d. deut. bot. Ges. *40*, 1922) berichtet nun *F. Weber* über Versuche, in denen es geglückt ist, denselben Vorgang durch Quetschen der Zweige vermittels eines Quetschhahnes herbeizuführen. Nun hat neuerdings *Haberlandt* gezeigt, daß durch den Preßsaft verletzter Zellen offenbar unter Beteiligung von Wundhormonen Zellteilungen im pflanzlichen Gewebe ausgelöst werden können. *Friedl Weber* gelangt daher zu der Auffassung, daß sowohl in seinen Quetschals auch bei den früheren Verwundungsversuchen Wundhormone die maßgebenden Agentien wären, und spricht weiterhin die Vermutung aus, daß sich dieselbe Annahme auch für einige andere Frühtreibemethoden, deren Kausalität noch keineswegs klargestellt ist, durchführen läßt; das gilt vom Warmbad, vom Äther- und von anderen chemischen Verfahren. In allen diesen Fällen können oberflächlich gelegene Zellen derartig geschädigt werden, daß Wund- oder Nekrohormone entstehen. Auf diese Weise wäre es möglich, die verschiedenen Methoden unter einem Gesichtswinkel zu betrachten.

Zur Elektrophysiologie der Berberisblüte. Daß die reizbaren Staubgefäße des Sauerdorns (Berberis) wie die Blätter der Sinnpflanze nicht bloß auf Stoßreize, sondern auch auf elektrischen Strom reagieren, ist schon durch frühere Versuche von *Stern* bekannt. Diese Experimente führten zu folgender Feststellung: bei niederer Spannung (40 Volt) ergab sich eine stärkere Reaktion an dem Minuspol, bei hoher Spannung eine ganz ausgesprochene Pluspolarität. In einer neueren Untersuchung (Zeitschr. f. Bot. *14*, 1922) hat sich *Stern* eingehender mit diesen Vorgängen beschäftigt und gelangt zu folgendem Ergebnis: Bei nur wenig überschwelligen Reizen geben Kondensatorentladungen, Gleichstrom und Induktionsschläge unipolare Reaktionen, während bei starker Reizung bipolare Ausschläge zu verzeichnen sind. Die unipolaren Reaktionen sind hauptsächlich an die Anode gekettet. Öffnungsschläge sind wirkungsvoller als Schließungsschläge. Eine Reizleitung konnte nicht ermittelt werden. Schwache Reize werden summiert — es handelt sich also wie bei Mimosa nicht um eine „Alles-oder Nichts-Reaktion", häufig wiederholte Reizung hat Ermüdung zur Folge. Neu ist die Tatsache, daß bei sehr starker Reizung auch die Kronblätter nach innen schnellen. *Stern* führt dies darauf zurück, daß Staubblätter und Kronblätter an der Basis gemeinsam inseriert sind und offenbar im gemeinsamen Besalteil Turgeszenzänderungen eintreten. *Stark.*

Astronomische Mitteilungen.

Bemerkungen zur Aufnahme von funkentelegraphischen Zeitsignalen. Das Referat über die Aufnahme von funkentelegraphischen Zeitsignalen in Heft 34 dieses Jahrganges enthält eine Anzahl von ungenauen Angaben und Irrtümern grundsätzlicher Art, die in ähnlicher Form bereits verschiedentlich aufgetaucht sind und von denen die wichtigsten einmal richtiggestellt werden müssen.

Vor der Abgabe eines jeden Nauener Zeitsignals werden die Signaluhren der Deutschen Seewarte zu Hamburg, die mit der Großfunkstelle Nauen durch ein Telegraphenkabel verbunden ist, so genau wie möglich auf „richtige Zeit" eingestellt (selbstverständlich unter Berücksichtigung der bekannten Reaktionszeit der gesamten Signalanlage Seewarte—Nauen). Entsprechend wird in Paris bei der Auslösung der „Onogo"-Signale des Eiffelturmes ($9^h\ 30^m$ a. m. mittl. Zeit Greenw.) verfahren. Dagegen ist die Abgabezeit der Koinzidenzsignale des Eiffelturmes nicht an eine ganz bestimmte Zeit gebunden; vielmehr werden bekanntlich auf der Pariser Sternwarte die Abgabezeiten des 1. und des 300. Signalpunktes in jedem Falle ermittelt und eine halbe Stunde nach der Signalabgabe funkentelegraphisch mitgeteilt. — In allen Fällen aber, sowohl in Hamburg als auch in Paris, sowohl bei der Einstellung der Signaluhren als auch bei der Bestimmung der Abgabezeiten, kann immer nur operiert werden mit *extrapolierten* Zeitangaben, gewonnen mit Hilfe der astronomischen Präzisionspendeluhren. Erst im Anschluß an die jeweils nächste Zeitbestimmung kann der Extrapolationsfehler festgestellt werden; erst dann ist es möglich, die endgültigen Korrektionen der voraufgegangenen Signale abzuleiten. Diese Arbeit wird in Hamburg für die Nauener Signale sofort nach Ausführung einer jeden Zeitbestimmung erledigt, und im nächsten Beobachtungszirkular der „Astronomischen Nachrichten" erfolgt die Veröffentlichung. Dieses schnelle Verfahren ist bisher stets anerkannt worden, und es ist gänzlich unverständlich, wenn Herr *Bernheimer* schreibt, daß die Beobachtungen der Seewarte „nach geraumer Zeit für einen längeren Zeitraum veröffentlicht würden, und daß dieses Verfahren sich in Zukunft nicht aufrechterhalten ließe". Es ist doch nicht möglich, den Fehler noch am selben Tage funkentelegraphisch mitzuteilen, wenn dieser Fehler erst nach der nächsten Zeitbestimmung zu Hamburg, also nach einigen Tagen, deren Anzahl noch dazu vom Wetter abhängig ist, abgeleitet werden kann. Genau ebenso werden an einer ganzen Anzahl von Orten die endgültigen Korrektionen der Pariser Koinzidenzsignale ermittelt, die an die nachgefunkten Abgabezeiten anzubringen sind.

Nach jeder Aufnahme eines Nauener Signals wird auf der Seewarte mit Hilfe einer neuen, vollständigen Uhrvergleichung der Signalfehler (wohlgemerkt: der Fehler gegenüber der *extrapolierten* Zeit! Ein anderes Vergleichsobjekt existiert ja nicht) sofort berechnet. Dieser Fehler beruht (abgesehen von der kleinen Unsicherheit, die von der Signalregistrierung und von den astronomischen Uhren herrührt) auf zwei Ursachen: 1. darauf, daß es nicht immer gelingt, die Signaluhren auf die Hundertstelsekunde genau einzustellen; 2. darauf, daß die Reaktionszeit der Signalanlage veränderlich ist, wobei die Amplitude der Schwankung allerdings nur etwa $\pm 0^s{,}01$ beträgt. Der Gesamtbetrag der angeführten Fehler liegt fast stets innerhalb der Grenze $\pm 0^s{,}03$. Sollen derartig kleine Beträge in jedem Falle nachgefunkt werden? Daß erst dadurch das Nauener Zeichen „praktisch unmittelbar bedeutungsvoll" würde, kann im Ernst niemand behaupten. Es dürfte kaum einen Fall geben, in dem die Veröffentlichung der Signalfehler nach zwei oder drei Wochen nicht genügt.

Im übrigen würde der durch sofortiges Nachfunken der vorläufigen Korrektion erzielte Vorteil in gar keinem Verhältnis zu der aufzuwendenden Leistung stehen; wenige Leute werden sich einen richtigen Begriff davon machen können, welche Kosten dem Deutschen Reiche erwachsen, wenn die Großfunkstelle Nauen täglich zweimal auch nur für jeweils wenige Minuten in Anspruch genommen wird.

Nebenbei sei noch erwähnt, daß der mittlere Extrapolationsfehler im Zeitdienstbetriebe der Seewarte nicht größer als derjenige der Pariser Sternwarte ist; jedoch sei nochmals nachdrücklich betont, daß es für die Verwendung von funktelegraphischen Zeitsignalen bei der Durchführung von scharfen Längenbestimmungen ziemlich gleichgültig ist, ob der durchschnittliche absolute Betrag der endgültigen Signalkorrektionen um einige Hundertstelsekunden größer oder kleiner ist; wesentlich ist nur, daß hinreichend genaue Korrektionen, von mehreren zuverlässigen Stationen bestimmt, vorliegen.

Herrn *Bernheimers* Ansicht, daß „für Längenbestimmungen nur ein Koinzidenzsignal als einwandfrei erscheint", ist in dieser Fassung nicht richtig. Die Frage nach dem Verwendungsbereich der verschiedenen Signalsysteme, die schon oft, meistens jedoch in unrichtiger Form, behandelt worden ist, läßt sich nur erörtern im Zusammenhang mit der Betrachtung der Hilfsmittel, die für die Signalaufnahme zur Verfügung stehen. Wer ohne Benutzung weiterer Hilfsmittel die Koinzidenzen zwischen den im Telephon hörbaren drahtlosen Punktsignalen und den Schlägen seiner Uhr beobachtet, kann nicht damit rechnen, eine Genauigkeit der Signalaufnahme von $\pm 0^s01$ (das ist die beliebte, so oft angegebene Zahl) zu erreichen. Die *innere* Genauigkeit der Beobachtungen ist kein brauchbares Kriterium für die Zuverlässigkeit der gewonnenen Uhrkorrektion. Erst durch Verwendung gewisser elektrischer Einrichtungen (übrigens ganz einfacher Art) und bestimmter Schaltungen kann die Einwirkung der menschlichen Sinne auf das Beobachtungsresultat so weit ausgeschaltet werden, daß man bei der Aufnahme eines Koinzidenzsignals eine *absolute* Genauigkeit von einer Hundertstelsekunde, bei sehr großer Übung des Beobachters sogar von einigen Tausendstelsekunden erzielen kann. Eine *völlige* Ausschaltung des persönlichen Moments wird nur gewährt durch Vorrichtungen für die automatische Registrierung der drahtlosen Zeichen, und bei Verwendung solcher Einrichtungen läßt sich auch bei der Aufnahme der „Onogo"-Signale eine Genauigkeit von einigen Tausendteilen der Sekunde erreichen. Ja, man ist unter Umständen nicht einmal auf ein „Zeitsignal" angewiesen, sondern auch aus der an verschiedenen Orten durchgeführten selbsttätigen chronographischen Aufzeichnung eines beliebigen Telegramms irgendeiner Funkstation lassen sich unter Zugrundelegung von astronomischen Zeitbestimmungen die Längenunterschiede zwischen den einzelnen Orten ableiten. Man erkennt, daß für die Verwendungsmöglichkeit der verschiedenen Signale nicht nur das Signalsystem maßgebend ist, sondern daß auch die für die Signalaufnahme zur Verfügung stehenden Hilfsmittel eine Rolle spielen, und man sieht auch, daß die Fortschritte der Technik den Unterschied zwischen „wissenschaftlichen" (Koinzidenz-) Signalen und „gewöhnlichen" (Onogo-) Signalen zu einem gewissen Teile verwischt haben.

Durch dies alles soll der großen Wichtigkeit der Koinzidenzsignale natürlich in keiner Weise Abbruch getan werden. In einer großen Zahl von Fällen kommen sie allein in Frage, schon deshalb, weil die allgemeine Einführung von Vorrichtungen für die selbsttätige Registrierung von Funkzeichen wegen der hohen Kosten für Beschaffung und Unterhaltung der recht komplizierten Apparatur vorläufig nicht möglich sein wird. Die Seewarte hat sich daher bereits seit langem bemüht, die Aussendung von Koinzidenzsignalen durch die Großfunkstelle Nauen zu erreichen. Lediglich die Finanzverhältnisse des Reiches haben die Ausführung des Planes bisher verhindert. Es besteht jetzt jedoch Aussicht, daß in einiger Zeit Nauener Koinzidenzsignale eingeführt werden; über den Zeitpunkt des Beginns ihrer Abgabe wage ich vorläufig jedoch keine Angaben zu machen. *H. Mahnkopf.*

Die Sterntemperaturen. In der *Nature* vom 4. August 1923 (Vol. *112*, Nr. 2805) gibt *H. Dingle* einen zusammenfassenden Aufsatz über die Sterntemperaturen, dem die beiden hier wiedergegebenen, sehr instruktiven Figuren entnommen sind.

Es bestehen augenblicklich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Sterntemperaturen. *Einmal* lassen sich aus der Beschaffenheit der Absorptionslinien Schlüsse auf die Temperatur der absorbierenden Atmosphäre ziehen. Eine *zweite* Methode beruht auf der Bestimmung der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum. Unter der Annahme, daß der Stern wie ein schwarzer Strahler leuchtet, ergeben die Strahlungsgesetze den Betrag der Sterntemperatur. Es ist allerdings unbekannt, welcher Schicht diese Temperatur zuzuordnen ist; wahrscheinlich gehört sie der unmittelbar unter der Atmosphäre liegenden Photosphäre an, wofür auch die nahe Übereinstimmung der durch die beiden Methoden erhaltenen Temperaturwerte bei den einzelnen Sternen spricht. Für das *Innere* der Sterne sind bedeutend höhere Temperaturen als die direkt bestimmten anzunehmen. Die durch die zweite Methode gewonnenen Werte bezeichnet man als *effektive* Sterntemperaturen. Die Fig. 1 enthält für eine Anzahl von Sternen solche effektiven absoluten Temperaturen (nach *Ch. Nordmann*) zusammen mit einer Reihe von Temperaturen, wie sie bei irdischen Vorgängen auftreten.

Doch ist wohl zu beachten, daß diesen effektiven Temperaturen eine erhebliche Unsicherheit anhaftet. Besonders *A. Brill* hat neuerdings auf diesen Umstand hingewiesen[1]). Für die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der Sterne liegen neben den Beobachtungen von *Ch. Nordmann* vor allem zwei ausgedehnte Messungsreihen vor: die im visuellen Teil des Spektrums von *Wilsing, Scheiner* und *Münch* erhaltenen Werte und die photographisch von *H. Rosenberg* hergeleiteten. Die für beide Reihen getrennt auf Grund des Planckschen Strahlungsgesetzes bestimmten effektiven Sterntemperaturen zeigen starke systematische Unterschiede. Die heißesten Sterne übersteigen bei der optischen Messungsreihe des Potsdamer Observatoriums kaum 15 000°; bei der photographischen Reihe *Rosenbergs* erreichen die Temperaturen dagegen unendlich hohe Beträge. *A. Brill* hat nun durch eine vergleichende Diskussion der beiden Reihen nachweisen können, daß diese Unterschiede nicht auf systematische Fehler in den Messungsreihen selbst zurückzuführen sind; vielmehr *verhalten sich die Sterne nicht wie schwarze Strahler.* Die unmittelbare Anwendung des Planckschen Strahlungsgesetzes zur Herleitung der effektiven Sterntemperaturen kann also nur zu näherungsweise richtigen Werten führen, die besonders für

[1]) *A. Brill*, Spektralphotometrische Untersuchungen, I. Abh. Astron. Nachr. *218*, 209 (1923); II. Abh. Astron. Nachr. *219*, 21 (1923).

hohe Temperaturen unter Umständen von der Wahrheit sehr stark abweichen können. In ausführlichen

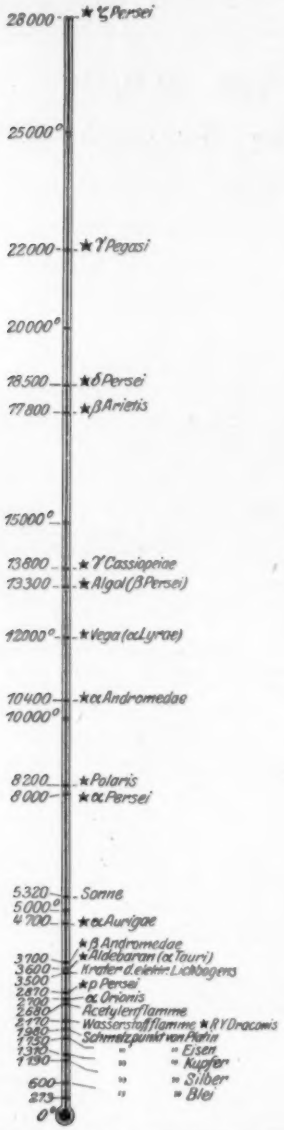

Fig. 1. Effektive absolute Temperaturen ausgewählter Sterne im Vergleich zu den absoluten Temperaturen einiger irdischer Vorgänge.

Tabellen seiner zweiten Abhandlung gibt *A. Brill* die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der einzelnen Spektralklassen und Unterklassen an und liefert damit das Material für eine weitere Diskussion über die Verwendbarkeit dieser Intensitätsbestimmungen zur Ermittlung der Sterntemperaturen. Trotz der Unsicherheit, die den in Fig. 1 gegebenen Zahlenwerten zukommt, vermögen diese doch die Reihenfolge, in der die Sterne sich ihrer Temperatur nach ordnen lassen, richtig wiederzugeben.

Dieses letztere ist besonders zur Beurteilung des Zusammenhanges wichtig, in welchem die Sterntemperaturen mit den Entwicklungsstufen der Sterne stehen. Die hier bestehenden Verhältnisse sind durch Fig. 2 veranschaulicht. Die Entwicklung der Sterne ist von einem gewissen Anfangsstadium niedriger Temperatur ab durch eine fortschreitende Kontraktion gekennzeichnet. Dabei durchläuft der Stern die charakteristischen Spektralklassen in einer ganz bestimmten Reihenfolge. Da jeder Spektralklasse eindeutig eine gewisse effektive Temperatur zukommt, so ist die Sternentwicklung

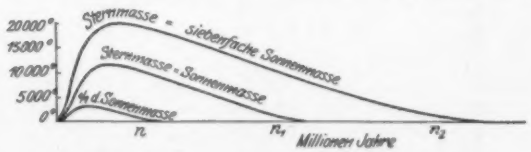

Fig. 2. Entwicklungsgang von Sternen verschiedener Masse (Abhängigkeit der erreichbaren Maximaltemperatur und der Entwicklungsdauer von der Masse).

von einer kontinuierlichen Temperaturänderung — einem raschen Ansteigen und einem langsameren Abfallen — begleitet. Doch ist der Temperaturverlauf nicht für alle Sterne derselbe. Fig. 2 zeigt vielmehr, in welcher Weise er nach den Untersuchungen *Eddington's* von der Masse abhängt. Nur die Sterne mit großer Masse (etwa dem Siebenfachen der Sonnenmasse) erreichen das Stadium der B-Sterne und damit die größten bei den Sternen vorkommenden Temperaturen. Sterne von Sonnenmasse gelangen höchstens zum Stadium der A-Sterne und durchlaufen ihre ganze Entwicklung in kürzerer Zeit als die Sterne großer Masse. Bei Sternen kleinerer Masse drängt sich die Entwicklung weiter zusammen; sie erreichen bei $^1/_7$ der Sonnenmasse Höchsttemperaturen, die der augenblicklichen Sonnentemperatur entsprechen, und können bei noch geringerer Masse gänzlich unsichtbar bleiben.

A. Kopff.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz: Die Anomalie des Erdmagnetismus und der Gravitation im Kursker Gouvernement in Heft 33, und zwar zu S. 706, Spalte 2: Die ersten vier Zeilen sind nach rechts zu verschieben; sie gehören vor die erste Zeile der Spalte 1 auf S. 707.

Zum Aufsatz von *Northrop* in Heft 34, S. 713, und zwar zur Überschrift. Das Wort „durch" fehlt. Sie muß natürlich heißen: Ist die Hydrolyse der Eiweißkörper durch Pepsin und Trypsin als homogene Reaktion aufzufassen?

Zum Aufsatz: Die Projektion der geologischen Karte in Heft 38, und zwar zu S. 794, Spalte 2. Die Zahl 1 : 600 000 auf Zeile 10 muß mit der Zahl 1 : 3 000 000 auf Zeile 11 vertauscht werden.

Zu dem Bericht: Spektroskopische Mitteilungen in Heft 41, S. 845. Unter dem Bericht fehlt der Name des Referenten: *Walter Grotrian*, Berlin-Potsdam.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. *Dr. Arnold Berliner*, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck von H. S. Hermann & Co. in Berlin SW 19.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W9

Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie

An Hand der **Deutschen Reichspatente** dargestellt
Mit Fachgenossen bearbeitet und herausgegeben
von
Ing. **Adolf Bräuer** und Dr.-Ing. **J. D'Ans**

Erster Band 1877—1917

Erster Teil. 1921. Mit zahlreichen Textfiguren. (VIII, 1184 S. 4°) 60 Goldmark 16,50 Dollar
Zweiter Teil. 1922. Mit zahlreichen Textfiguren. (IV, 1444 S. 4°) 72 Goldmark 18,— Dollar
Dritter Teil. 1923. Mit zahlreichen Textfiguren. (IV, 1286 S. 4°) 80 Goldmark 24,— Dollar

Inhaltsübersicht vom

I. TEIL:

Wasserstoff von Dr. A. Sander. / **Sulfat, Salzsäure, Chlor** von Dr. H. Rabe. / **Halogen-Sauerstoff-Verbindungen, chemische Verfahren** von Dr. V. Ehrlich. / **Halogen-Sauerstoff-Verbindungen, elektrochemische Verfahren** von Dr. J. Billiter. / **Brom und Jod und deren Verbindungen** von Ingenieur A. Bräuer. / **Fluor und seine Verbindungen** von Ing. H. Löbl. / **Sauerstoff** von Dr. A. Sander. / **Die Elektrolyse des Wassers** von Prof. Ing. V. Engelhardt. / **Ozon** von Prof. Ing. V. Engelhardt (unter Mitwirkung von Dr. G. Erlwein). / **Perverbindungen** von Ing. A. Bräuer. / **Schwefel** von Dr. J. Vari und Ing. A. Bräuer. / **Selen** von Ing. A. Bräuer. / **Schweflige Säure** von Dr. A. Hand. / **Schwefelsäure** von Dr. A. Hand und Dr. J. Vari. / **Die Konzentration von Schwefelsäure** von Dr. A. Chwala. / **Verwertung von Abfallsäuren der Benzol- und Erdölindustrie** von Dr. A. Chwala. / **Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien** von Dr. Th. Geuther. / **Chlorhaltige Schwefelverbindungen** von Dr. E. Demuth und Dr. H. Ritter. **Sulfite und Thiosulfate** von Dr.-Ing. Bruno Waeser. / **Hydrosulfite** von Dr. Joh. Gärth.

II. TEIL:

Edelgase von Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Stickstoff** von Dr. F. Pollitzer. / **Stickoxyde. Salpetersäure über Stickoxyde** von Dipl.-Ing. H. Pauling. / **Alkalinitrate. Salpetersäure aus Nitraten** von Ing. L. Melzer und Ing. A. Bräuer. / **Hochkonzentration der Salpetersäure und Denitrierung** von Dr. O. Bleier † und Dr. A. Chwala. / **Nitrite aus Nitraten** von Dr. E. Zimmer. / **Nitride** von Dipl.-Ing. H. Pauling. / **Ammoniaksynthese** von Dr. P. Krassa und Dr.-Ing. J. D'Ans. **Ammoniak und seine Verbindungen** von Dr. W. Bertelsmann. / **Cyan und seine Verbindungen** von Dr. W. Bertelsmann. / **Kalkstickstoff** von Dr. V. Ehrlich / **Hydroxylamin, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure** von Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Phosphor und seine Verbindungen** von Dr.-Ing. B. Waeser und Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Kunstdünger** von Dipl.-Chem. A. Retter (unter Mitwirkung von Dr. V. Ehrlich). / **Arsen, Antimon, Vanadin und deren Verbindungen** von Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Kohlenstoff** von Dr.-Ing. B. Waeser. / **Kohlensäure** von Dr. E. B. Auerbach. / **Kohlenoxyd** von Dr. E. Demuth. / **Schwefelkohlenstoff** von Dr. E. Demuth und Dr. H. Ritter. / **Halogenhaltige Kohlenstoffverbindungen** von Dr. E. Demuth. / **Carbide** von Dr. P. Stachelin und Dr. P. Ferencz (unter Mitwirkung von Dr. V. Ehrlich und Dr. R. Mader). / **Kieselsäure und Alkalisilicate** von Dr. B. Waeser. / **Silicium, Silicide, Bor und Boride** von Dipl.-Ing. Max Abt. / **Borsäure und Borax** von Ing. A. Bräuer. / **Titanverbindungen** von Dr. F. Günter.

III. TEIL:

Salinenindustrie von Dr. F. E. Hartogh †. / **Kalisalze** von Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Sodaindustrie und Nebenzweige** von Dr. Th. Geuther. / **Ätzalkali und Chlor, elektrochemische Verfahren** von Dr. J. Billiter. / **Verbindungen der seltenen Alkalimetalle** von Dr.-Ing. J. D'Ans. / **Erdalkaliverbindungen** von Dr. V. Ehrlich. / **Magnesiumverbindungen** von Dr. Th. Geuther. / **Berylliumverbindungen** von Dr. Ph. Hoernes. / **Tonerdeverbindungen** von Dr. E. Baerwind. / **Zeolithe und Permutite** von Prof. Dr. A. Kolb. / **Chromverbindungen** von Dr.-Ing. B. Waeser. / **Seltene Erden** von Dr. Ph. Hoernes. / **Radioaktive Stoffe** von Dr. Ph. Hoernes. / **Schwermetallverbindungen** von Dr.-Ing. J. D'Ans, Dr. F. Günter, Ing. Dr. R. Hauschka und Dr. E. Zimmer. / **Kolloide** von Dr.-Ing. J. Reitstötter. / **Verschiedene Mineralfarben** von Dr.-Ing. J. D'Ans und Dr.-Ing. B. Waeser. / **Bleifarben** von Dr. E. Zimmer. / **Zinkfarben** von Prof. Ing. E. Baderle. / **Ruß und Schwärzen** von Dr.-Ing. B. Waeser.

Für das Inland: Goldmark zahlbar nach dem amtlichen Berliner Dollarbriefkurs des Vortages. Für das Ausland: Gegenwert des Dollars in der betreffenden Landeswährung, sofern sie stabil ist oder in Dollar, englischen Pfunden, Schweizer Franken, holländischen Gulden.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W9

Die Bezieher der „Naturwissenschaften" genießen auf die

Naturwissenschaftlichen Monographien und Lehrbücher

(herausgegeben von der Schriftleitung der „Naturwissenschaften")

einen um 10 Prozent ermäßigten Vorzugspreis.

In den nächsten Tagen gelangt der Sechste Band zur Ausgabe:

Kristalle und Röntgenstrahlen

Von

P. P. Ewald

Professor der theoretischen Physik an der Techn. Hochschule zu Stuttgart

Umfang: (X, 327 S.) mit 189 Abbildungen

Inhaltsübersicht:

Von der Atomtheorie. — Kristallographische Grundbegriffe. — Kristallographische Strukturtheorie. — Interferenz. — Über Röntgenstrahlen. — Übersicht über die experimentellen Verfahren. — Braggsches Verfahren; Spektroskopie. — Interferenz in Gittern mit Basis; Strukturermittlung aus Braggschen Aufnahmen. — Die Lauemethode und die Bezifferung der Lauebilder. — Die Entstehung der Lauebilder und die Strukturkontrolle mit ihnen. — Das Debye-Scherrer-Verfahren. — Vollständige Diagramme, Faserstruktur, Metallbau. — Darstellung der erforschten Strukturen. — Gittergeometrie. — Ionengitter; Isomorphie; Mischkristalle. — Chemische Gesichtspunkte zur Deutung der Kristallstrukturen. — Gitterkräfte und stoffliche Eigenschaften. — Zur Gittergeometrie: Das reziproke Gitter. — Die Interferenzbedingungen im Translationsgitter. — Die Bezifferung der Laue-Aufnahmen mittels gnomonischer Projektion. — Debye-Scherrer-Verfahren und quadratische Form. — Die Bezifferung der Drehkristallaufnahmen. — Die Geometrie der Gitter mit Basis. — Der Strukturfaktor. — Die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen. — Zusammenstellung über Strukturen.

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9 — Verantwortlich für den Anzeigenteil Ch. Lemke, Berlin W. — Druck von H. S. Hermann & Co., Berlin SW 19, Beuthstraße 8.